

Kalium.

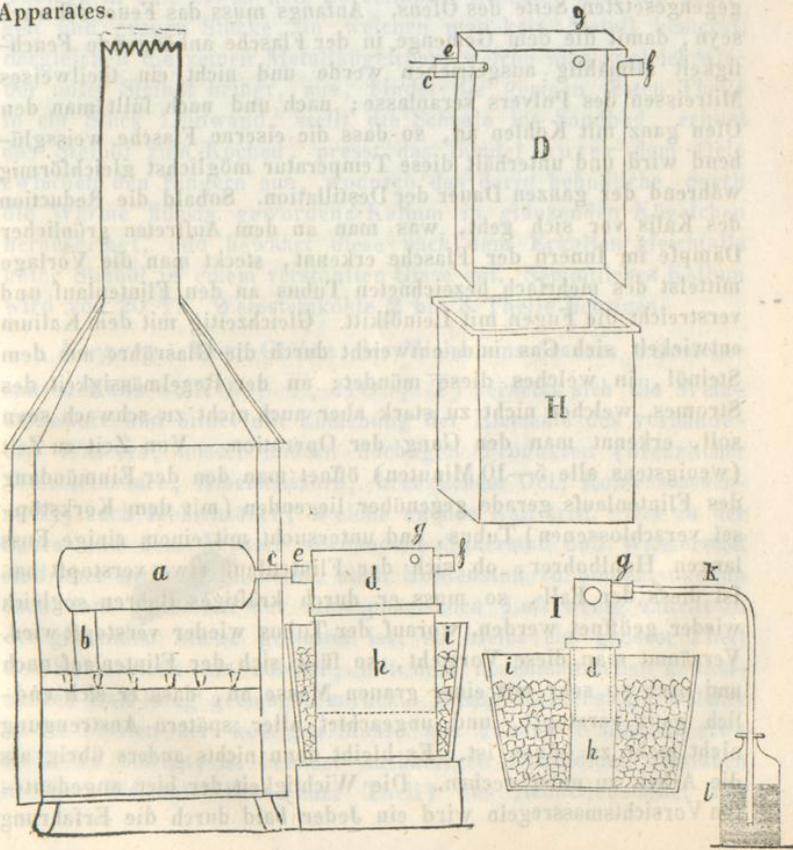
(Kalium.)

Formel: K.

Bereitung. Eine beliebige Menge rohen Weinstein erhitzte man in einem bedeckten eisernen Tiegel zwischen Kohlen so lange, als noch Rauch und Flamme aus demselben aufsteigt, nehme hierauf den Tiegel aus dem Feuer und lasse ihn (bedeckt) erkalten. 20 Theile der auf diese Weise erhaltenen Weinsteinkohle (die jedoch das Gewicht von 20 Unzen nicht überschreiten dürfen) reibe man fein, setze 1 Theil feingepulverte und hierauf 2 Theile grobe (Linsen grosse Stücke) Holzkohle hinzu, schütte das Gemenge in eine schmiedeeiserne Flasche ^{*)}, welche zuvor etwa $\frac{1}{4}$ Zoll dick mit einem Beschlage aus 2 Theilen zerstoßenen hessischen Schmelztiegeln und 1 Theil weissem Bolus, $\frac{1}{4}$ Th. Kuhhaaren und Wasser versehen ist, und vertheile es so, dass es bei horizontaler Lage der Flasche gleichförmig in derselben ausgebreitet ist. Nun schraube man ein schon zuvor eingepasstes 6 Zoll langes Stück eines gewöhnlichen Flintenlaufs in die Mündung der Flasche, umgebe denselben nahe an der Flasche gleichfalls mit dem vorerwähnten Beschlage, und lege die Flasche horizontal in einen gut ziehenden Ofen (ich bediene mich eines inwendig ausgemauerten Windofens, welcher zur Verstärkung des Zuges mit einer Kuppel versehen wird) so ein, dass der hintere Theil durch einen Ziegelstein unterstützt wird, der vordere aber vermittelst des angeschraubten Rohrs, welches man durch ein in der Wand des Ofens befindliches Loch steckt, einen festen Ruhepunkt hat. Das Rohr darf nur etwa 2 Zoll lang aus dem Ofen reichen und die Oeffnung des letztern muss mit Lehm verstrichen werden. Die Vorlage besteht aus 2 rechteckigen, etwa 12 Zoll hohen, 6 bis 7 Zoll breiten und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll dicken Prismen von Kupferblech, welche in einander gesteckt werden können, und von denen das äussere unten und das innere oben geschlossen ist. Das innere Prisma hat oben, nahe am Ende, 3 Tubulaturen, nemlich 2 einander genau gegenüberstehende an den beiden schmalen Seitenflächen, von denen die eine zur Einmündung des Flintenlaufs (der 1 Zoll lang in das Prisma reichen

*) Mit Vortheil kann man sich derjenigen bedienen, in welchen das Quecksilber versendet wird.

muss) dient, die andere aber mit einem Korkstöpsel verschlossen wird; die dritte Tubulatur befindet sich an einer der breiten Seitenflächen ganz in der Nähe des letztgenannten Tubus, und wird gleichfalls durch einen Korkstöpsel verschlossen, in welchem aber eine senkrecht absteigende Glasröhre befestigt ist, deren unteres Ende in eine zu $\frac{2}{3}$ mit Steinöl gefüllte Flasche unter den Spiegel des Oeles reicht. Das äussere Prisma wird zu $\frac{1}{4}$ seiner Höhe mit Steinöl gefüllt, und, nachdem das innere hineingeschoben, in ein irdenes oder eisernes Geschirr gestellt, welches unten an der Seite mit einer Oeffnung versehen ist. Der Flintenlauf wird (später) in die oben erwähnte Tubulatur der Vorlage mittelst eines Kittes aus Leinöl und Bolus luftdicht eingefügt. Auch kann man mit demselben Kitte die Fugen zwischen den beiden Prismen verstreichen, damit nicht durch irgend einen Zufall Wasser hindringt, und das überdestillirte Kalium sich entzündet. Zur Erläuterung des Gesagten folgt hier eine Zeichnung des ganzen Apparates.



a ist die eiserne Flasche in der Lage, welche sie in dem Ofen einnimmt, *b* die Stütze derselben an ihrem hintern Ende, *c* der Flintenlauf, *d* das innere Prisma der kupfernen Vorlage, *e* der Tubus zur Aufnahme des Flintenlaufs, *f* der mit dem Korkstopf sel verschlossene Tubus, durch welchen der Bohrer geführt wird, *g* der Tubus, in welchem die Glasröhre befestigt ist, *h* das äussere Prisma der Vorlage, *i* das mit Eis gefüllte Kühlgefäss, *k* die Glasröhre, *l* die gläserne Flasche mit dem Steinöl, in welches die Glasröhre mündet. *D* innere Seitenansicht des innern Prisma, *H* Seitenansicht des äussern Prisma, *J* Ansicht der Vorlage von der schmalen Seite, um die Befestigung der Glasröhre zu zeigen.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist und die Luta trocken geworden sind, füllt man das Gefäss, in welchem die Vorlage steht, mit Eisstücken ganz an, verbindet die letztere aber noch nicht mit dem Flintenlauf und giebt Kohlen in den Ofen. Das Eintragen der Kohlen geschieht am besten an der der Vorlage entgegengesetzten Seite des Ofens. Anfangs muss das Feuer schwach seyn, damit die dem Gemenge in der Flasche anhängende Feuchtigkeit allmählig ausgetrieben werde und nicht ein theilweises Mitreissen des Pulvers veranlasse; nach und nach füllt man den Ofen ganz mit Kohlen an, so dass die eiserne Flasche weissglühend wird und unterhält diese Temperatur möglichst gleichförmig während der ganzen Dauer der Destillation. Sobald die Reduction des Kalis vor sich geht, was man an dem Auftreten grünlicher Dämpfe im Innern der Flasche erkennt, steckt man die Vorlage mittelst des mehrfach bezeichneten Tubus an den Flintenlauf und verstreicht die Fugen mit Leinölkitt. Gleichzeitig mit dem Kalium entwickelt sich Gas und entweicht durch die Glasröhre aus dem Steinöl, in welches diese mündet; an der Regelmässigkeit des Stromes, welcher nicht zu stark aber auch nicht zu schwach seyn soll, erkennt man den Gang der Operation. Von Zeit zu Zeit (wenigstens alle 5—10 Minuten) öffnet man den der Einmündung des Flintenlaufs gerade gegenüber liegenden (mit dem Korkstopf sel verschlossenen) Tubus, und untersucht mit einem einige Fuss langen Hohlbohrer, ob sich der Flintenlauf etwa verstopft hat. Ist diess der Fall, so muss er durch kräftiges Bohren sogleich wieder geöffnet werden, worauf der Tubus wieder verstopft wird. Versäumt man diese Vorsicht, so füllt sich der Flintenlauf nach und nach so sehr mit einer grauen Masse an, dass er sich endlich ganz verstopft, und ungeachtet aller spätern Anstrengung nicht mehr zu öffnen ist. Es bleibt dann nichts anders übrig als die Arbeit zu unterbrechen. Die Wichtigkeit der hier angedeuteten Vorsichtsmassregeln wird ein Jeder bald durch die Erfahrung

kennen lernen. Fast nicht mindere Aufmerksamkeit erfordert das Abkühlen; Wasser allein reicht dazu nicht aus, sondern man muss sich des Eises bedienen, und dieses, in dem Maasse als es schmilzt und aus der untern Oeffnung des Kühlgefässes abfließt, erneuern, so dass die Vorlage stets so hoch als möglich davon umgeben ist. Sowie durch den stattfindenden Gasstrom, kann man auch durch den mit dem Korke verschlossenen Tubus erkennen, ob die Destillation beendigt ist oder nicht. Bemerkt man nemlich in der eisernen Flasche noch ein Kreisen grünlicher Dämpfe, so geht noch Kalium über; zeigt sich hingegen (bei übrigens gut unterhaltenem Feuer) diese Erscheinung nicht mehr und entwickelt sich, nachdem der Tubus geschlossen, auch kein Gas mehr, so lässt man das Feuer ausgehen. Eine Quantität von 20 Unzen Weinsteinkohle bedarf einer 3-4ständigen Glühhitze.

Nach vollständigem Erkalten des Apparates leert man die Vorlage in eine etwas tiefe porcellanene Schaale, liest die kohligen und grauen Stücke, in welchen man kein Metall bemerkt, desgleichen die reinen Metallkügelchen, welche man sogleich wieder unter Steinöl bringt, aus, bindet die übrigen festen Theile in ein Stück Leinwand, stellt die Schaale ins Sandbad, erhitzt das Steinöl zum Kochen, presst das Bündel unter dem Oele zwischen den Fingern aus, wodurch das darin befindliche, durch die Wärme flüssig gewordene Kalium in glänzenden Kügelchen herausdringt, und bewahrt diese nach dem Erkalten gleichfalls unter Steinöl in einem verstopften Glase auf. Sämmtliches Kalium wird von 20 Th. Weinsteinkohle 2 bis 3 Theile betragen.

Vorgang. Beim Glühen des Weinstein (sauren weinstein-sauren Kalis = $\text{KO} + \overline{\text{T}}$, $\text{HO} + \overline{\text{T}}$) zersetzt sich die Weinstein-säure und bildet mit Zuziehung der Elemente des vorhandenen Wassers, ausser andern flüchtigen Produkten (brenzlicher Weinstein-säure, Ameisensäure, brenzlichem Oel, Kohlenwasserstoff), auch Kohlensäure, welche an das Kali tritt. Der in der Säure und dem Wasser vorhandene Sauerstoff und Wasserstoff sind aber nicht hinreichend, allen Kohlenstoff zu binden, und da auch dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wenig Zutritt zu der glühenden Masse gestattet ist, so bleibt ein grosser Theil des Kohlenstoffs als solcher, mit dem neuentstandenen kohlen-sauren Kali innig gemengt, zurück. Dieser Kohlenstoff, welcher in 20 Theilen der kohligen Masse aus rohem Weinstein etwa 6 Theile beträgt, ist bei der nachherigen Behandlung derselben in der Weissglühhitze (zum Theil) das Reductionsmittel des

kohlensauren Kalis, mit dessen Kohlensäure und Sauerstoff er als Kohlenoxydgas entweicht.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 2 M.-G. C bilden:
1 M.-G. K und 3 M.-G. CO.

866 Theile kohlensaures Kali bedürfen also zur vollständigen Reduction nicht mehr als 152 Theile reinen Kohlenstoff, oder 14 Theile des erstern (in 20 Th. Weinsteinkohle enthalten) kaum $2\frac{1}{2}$ Theile des letztern. Das entweichende Gas enthält aber auch etwas Kohlenwasserstoff = CH, herrührend von dem mit der Kohle stets in geringer Menge verbundenen Wasserstoff. Der übrige in der Masse vertheilte (behufs der Reduction selbst überflüssige) Kohlenstoff ist aber bei dem Reductionsprocesse nicht minder nothwendig, denn er verhindert das Zusammenschmelzen der Masse, widrigenfalls diese das eiserne Gefäss angreifen und durchdringen würde. Vollkommen möchte er kaum hinreichen, diesen Zweck zu erfüllen, daher setzt man zu grösserer Sicherheit noch etwas fein gepulverte Kohle hinzu, und, um dem Gemenge eine gewisse Lockerheit zu ertheilen, nachher noch gröblich gestossene Kohle. Was ausserdem, zum Gelingen der Operation, zu beachten nothwendig ist, wurde schon bei der Bereitung mitgetheilt und bedarf, ebenso wie die weitere Behandlung des Kaliums, keiner weitem Erklärung.

Die Ausbeute (2–3 Theile aus 20 Th. Weinsteinkohle oder 14 Th. kohlensaurem Kali) entspricht, wie man sieht, keineswegs der in letzterm enthaltenen Quantität Kalium. Die Ursache dieses grossen Verlustes liegt theils in der unvollkommenen Reduction, theils in der Bildung einer Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium = $3 \text{K} + 7 \text{CO}$, welche in dichten grauen Dämpfen auftritt und während der ganzen Operation hindurch sich zugleich mit dem Kalium entwickelt. Ein Theil dieses Kohlenoxydkaliums verdichtet sich mit Kaliumdämpfen schon in dem Flintenlaufe, und ist nebst etwas mit herübergerissener Kohle Schuld an dem Verstopftwerden desselben. Der übrige Theil des Kohlenoxydkaliums wird mit in die Vorlage, ja selbst in die Glasröhre (welche dadurch grau und undurchsichtig erscheint) und die damit in Verbindung stehende Glasflasche übergeführt. Wenn es an die feuchte Luft oder ins Wasser kommt, so entstehen daraus nach und nach verschiedene Produkte, welche man also von dem Processe der Bildung des Kaliums selbst wohl unterscheiden muss. Es zersetzt nemlich das Wasser, entwickelt Wasserstoffgas und verwandelt sich zunächst in ein röthliches Salz, rhodizonsaures Kali = $3 \text{KO} + \text{C}_7 \text{O}_7$.

1 M.-G. $3 K + 7 CO$ und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $3 KO + C_7 O_7$ und 3 M.-G. H .

Das rhodizonsaure Kali zerfällt wiederum in freies Kali, klee-saures Kali und krokonsaures Kali.

1 M.-G. $3 KO + C_7 O_7$ bildet:

1 M.-G. KO , 1 M.-G. $KO + C_2 O_3$ und 1 M.-G. $KO + C_5 O_4$.

Prüfung. Das Kalium bildet stark glänzende, dem Quecksilber im Ansehn ähnliche Kügelchen, welche ein spec. Gew. von 0,865 haben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und schneidbar wie Wachs, schon unter dem Kochpunkte des Wassers (bei $55^\circ C.$) wird es vollkommen flüssig, in einer der Rothglühhitze nahen Temperatur geräth es ins Kochen und verflüchtigt sich in grünlichen Dämpfen. Hat bei diesem Erhitzen die Luft freien Zutritt, so entzündet es sich und verbrennt mit violettrother Farbe zu Kali. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht es sich an der Luft schnell mit einer grauen Haut, welche von einer anfangenden Oxydation herrührt, und verwandelt sich nach und nach in eine schmierige Masse von ätzendem und kohlen-saurem Kali. Im Wasser entzündet es sich mit Heftigkeit, indem es den Sauerstoff desselben aufnimmt und den Wasserstoff frei macht, welcher letztere, von Theilchen Kaliums begleitet, mit violettrother Flamme verbrennt. Selbst unter gereinigtem Steinöl oxydirt es sich nach und nach (durch den Sauerstoff, welcher vermittelt des Oeles aus der Luft hinzugelangt), und überzieht sich mit einer Kruste von Kali.

Kalium bromatum.

(*Kali hydrobromicum. Bromkalium, hydrobromsaures Kali.*)

Formel: KBr .

Bereitung. Eine beliebige Menge frisch bereiteter ätzender Kalilauge von 1,333 spec. Gew. giesse man in ein Cylinderglas, und setze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe Brom in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr blassgelb, sondern constant (selbst noch nach Verlauf einiger Stunden) röthlich erscheint. 7 Theile Kalilauge von der angegebenen Dichtigkeit erfordern gegen 3 Th. Brom. Nun verdampfe man die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten krystallinischen Niederschlage in einer porcellanen

Schaale zur Trockne, reibe das Salz fein, vermenge es innig mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts feingepulverter Holzkohle, trage es nach und nach löffelweise in einen rothglühenden eisernen Tiegel, glühe, nachdem die letzte Portion verpufft ist, die Masse noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang, nehme hierauf den Tiegel aus dem Feuer, und leere ihn aus. Die erkaltete Masse löse man in ihrem doppelten Gewichte Wasser in der Wärme auf, filtrire die Lösung und stelle sie zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Nach 24 Stunden sondere man die angeschossenen Krystalle von der überstehenden Lauge, und trockne dieselben in gelinder Wärme, die Lauge aber verdunste man zur Gewinnung des übrigen Salzes. Die allerletzte Mutterlauge verdampfe man, wenn sie stark alkalisch reagiren sollte, zur Trockne und ziehe das noch darin befindliche Bromkalium mit heissem Weingeist von 80% aus. Die Ausbeute wird von 3 Th. Brom $4\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Kommt Brom mit einer Auflösung von ätzendem Kali zusammen, so wird letzteres augenblicklich zersetzt; von 6 M.-G. Kali geben 5 M.-G. ihren Sauerstoff an 1 M.-G. Brom ab und verwandeln diess in Bromsäure, welche sich mit dem sechsten M.-G. Kali zu bromsaurem Kali vereinigt, während die 5 M.-G. Kalium, an 5 M.-G. Brom tretend, 5 M.-G. Bromkalium bilden.

6 M.-G. KO und 6 M.-G. Br bilden:
1 M.-G. KO + BrO₅ und 5 M.-G. KBr.

3540 Theile Kali oder 13615 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. reines Kali) erfordern also 5868 Th. Brom. Die Reaction erfolgt unter bedeutender Wärme-Entwicklung, daher das Brom nicht auf einmal, sondern nach und nach hinzugesetzt werden muss. Das gebildete Bromkalium bleibt, so lange die Flüssigkeit warm ist, aufgelöst, das bromsaure Kali aber scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils und zwar als weisses krystallinisches Pulver aus. Die ätzende Kalilauge darf man nicht anders als im frisch bereiteten Zustande anwenden, denn was darin schon kohlen-sauer vorhanden ist, giebt durch die Einwirkung des Broms die Kohlensäure nur unvollständig ab. Um sicher zu seyn, dass alles Kali an Brom gebunden ist, muss das letztere in geringem Ueberschuss hinzugesetzt werden, doch vermeide man einen grossen Ueberschuss, weil derselbe bei dem nachherigen Abdampfen zur Trockne doch verloren geht. Um das bromsaure Kali ebenfalls in Bromkalium zu verwandeln, wird die trockne Salzmasse mit gepulverter Kohle

geglüht; diese entzieht ihm nemlich allen Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{BrO}_5$ und 6 M.-G. C bilden:

1 M.-G. KBr und 6 M.-G. CO.

2068 Theile bromsaures Kali oder 9408 Theile der trocknen Salzmasse (worin 1 M.-G. = 2068 Th. bromsaures Kali und 5 M.-G. = 7340 Th. Bromkalium) bedürfen mithin nur 456 Th. Kohlenstoff; von der gewöhnlichen Holzkohle muss man aber natürlicherweise mehr nehmen. Die Einwirkung der Kohle erfolgt unter schwacher Verpuffung, und nimmt, auch bei grössern Mengen, im Ganzen nur wenig Zeit in Anspruch.

Gewöhnlich verwandelt man das bromsaure Kali durch blosses Glühen der Salzmasse, ohne Zusatz von Kohle, oder auch durch Behandlung der Solution mit Schwefelwasserstoff in Bromkalium. Beide Methoden sind indessen nicht sehr zu empfehlen. Die erste erfordert bis zu dem Zeitpunkte, wo aller Sauerstoff entwichen ist, ein sehr anhaltendes Glühen, wodurch auch leicht etwas Bromkalium mit verflüchtigt werden kann. Bei der zweiten Methode entzieht der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs dem bromsauren Kali den Sauerstoff, bildet Wasser und Schwefel fällt nieder.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{BrO}_5$ und 6 M.-G. HS bilden:

1 M.-G. KBr, 6 M.-G. HO und 6 M.-G. S.

Gleichzeitig bildet sich aber auch etwas Schwefelsäure, indem eine Portion Bromsäure allein mit Schwefelwasserstoff in Conflict tritt, in Folge dessen schwefelsaures Kali, Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff entstehen.

3 M.-G. $\text{KO} + \text{BrO}_5$ und 3 M.-G. HS bilden:

3 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 3 M.-G. HBr und 6 M.-G. O.

Der freigewordene Sauerstoff oxydirt 2 M.-G. des bereits niedergefallenen Schwefels zu Schwefelsäure, welche wiederum eine Portion bromsaures Kali zerlegt, dessen nun in Freiheit gesetzte Bromsäure mit einer neuen Menge Schwefelwasserstoff; Schwefel, Wasser und abermals Bromwasserstoff erzeugt.

6 M.-G. O, 2 M.-G. S und 2 M.-G. $\text{KO} + \text{BrO}_5$ bilden:

2 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 2 M.-G. BrO_5 .

Ferner: 2 M.-G. BrO_5 und 12 M.-G. HS bilden:

12 M.-G. S, 10 M.-G. HO und 2 M.-G. HBr.

Prüfung. Das Bromkalium krystallisirt in weissen Würfeln und Octaedern, ist luftbeständig, geruchlos und von scharf salzigem, dem Kochsalze ähnlichem, hintennach kühlendem Geschmack. Beim Erhitzen verknistert es wie Kochsalz und schmilzt dann zu

einem klaren Liquidum ohne sich zu zersetzen; in starker Rothglühhitze verflüchtigt es sich, jedoch nur langsam. Es löst sich in 4 Theilen kalten und gleichen Theilen kochenden Wassers auf; vom 80procentigen Weingeist hingegen bedarf es in der Kälte 200, in der Hitze aber nur 16 Theile; die Auflösungen reagiren neutral. Alkalische Reaction deutet auf anhängendes Kohlensäures Kali und rührt von der Anwendung nicht frischer Aetzlauge her; in diesem Falle wird das Salz an der Luft feucht und braust mit Säuren. Die Auflösung des Salzes darf auf Zusatz von Salzsäure ihre Farblosigkeit nicht verändern, obwohl Chlorkalium und freie Bromwasserstoffsäure entstehen; färbt sie sich aber sogleich rüthlich, so ist Bromsaurer Kali zugegen. Die gleichzeitig mit der Bromwasserstoffsäure frei werdende Bromsäure zerlegt sich nemlich mit dieser und bildet Wasser und Brom, welches letztere aufgelöst bleibt und die Färbung veranlasst.

5 M.-G. KBr, 1 M.-G. KO + BrO₃ und 6 M.-G. HCl bilden:
6 M.-G. KCl, 1 M.-G. HO, 5 M.-G. HBr und 1 M.-G. BrO₅.
Ferner: 5 M.-G. HBr und 1 M.-G. BrO, bilden:
5 M.-G. HO und 6 M.-G. Br.

Schwefelsäure wird an dem mittelst Chlorbaryum entstehenden weissen unlöslichen Niederschlage erkannt. Chlorkalium, die gewöhnlichste Verunreinigung, deren Quelle in der Anwendung eines Chlorkalium haltigen Aetzkalis liegt, lässt sich nicht durch salpetersaures Silber entdecken, weil Chlor und Brom davon niedergeschlagen werden und beide Präcipitate in Aetzammoniak (der letztere allerdings etwas schwerer) löslich sind. Am besten bedient man sich daher des in dem Artikel „Hydrargyrum bromatum“ mitgetheilten Verfahrens; auf 2 Theile Bromkalium kommen 1 Th. chromsaurer Kali und 3 Theile Schwefelsäure. Endlich ist noch der Verunreinigung mit Schwefelkalium zu gedenken, welche stattfindet, wenn das Aetzkali schwefelsaurer Kali enthielt; beim Glühen der Salzmasse mit Kohle wird nemlich auch dem schwefelsauren Kali sein Sauerstoff entzogen. Eisenvitriol erzeugt dann in der Auflösung des Salzes einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen. Durch vorsichtigen Zusatz von Eisenbromür lässt sich indessen das Schwefelkalium beseitigen, denn

1 M.-G. KS und 1 M.-G. FeBr bilden:

1 M.-G. KBr und 1 M.-G. FeS.

Kalium cyanatum.

(*Kali hydrocyanicum*, *Kali borussicum purum*. *Cyankalium*,
reines blausaures Kali.)

Formel: $K + C_2N = KCy$.

Bereitung. In einen geräumigen Setzkolben, dessen Boden etwa 1 Zoll hoch mit Quarzsand bedeckt ist, wiege man 7 Th. Wasser und unter beständigem Umschütteln 3 Theile concentrirte Schwefelsäure, in einen andern, ebenso grossen Kolben eine in der Kälte bereitete und filtrirte Auflösung von 2 Theilen trockenem (aber nicht geschmolzenem) Aetzkali in 10 Theilen Weingeist von 92°, verbinde beide Kolben durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre so miteinander, dass der eine Schenkel derselben mittelst eines gut schliessenden Korkstöpsels etwa 1 Zoll tief in den Hals des ersten, der andere Schenkel aber bis auf den Boden des zweiten reicht, ohne im Halse befestigt zu seyn. Nachdem die saure Mischung erkaltet ist, setze man ihr 4 Theile feinzerriebenes gelbes Blutlaugensalz hinzu, verschliesse den Kolben schnell, erhitze ihn langsam im Sandbade so lange, bis etwa $\frac{1}{3}$ seines Inhalts übergegangen ist, während der als Vorlage dienende Kolben beständig kühl gehalten wird, und lüfte dann sogleich den Korkstöpsel oder ziehe die Röhre aus der Flüssigkeit der Vorlage, damit beim Erkalten nichts zurücksteige. Den in der Vorlage befindlichen weissen Brei bringe man auf ein Filtrum, wasche, nachdem der flüssige Theil möglichst gut abgelaufen ist, das rückständige Salz noch 2—3mal mit Weingeist von 92° nach, presse es hierauf zwischen Druckpapier, trockne es so schnell als möglich in der Wärme und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Theile.

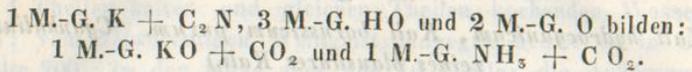
Vorgang. Das reine Cyankalium lässt sich nur durch direkte Vereinigung von reiner Blausäure und reinem Kali darstellen; versucht man aber, die Lösung durch Abdampfen im trocknen Zustande zu erhalten, so zerlegt sie sich selbst bei Abhaltung der Luft zum Theil, entwickelt Ammoniak und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium und ameisensaurem Kali.

1 M.-G. $K + C_2N$ und 4 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $KO + C_2HO_3$ und 1 M.-G. NH_3 .

Hat während des Abdampfens die Luft freien Zutritt, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs derselben, kohlen-saures

Ammoniak entweicht und der Rückstand ist ein Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Kali.



Man muss daher suchen, das Cyankalium gleich nach seiner Entstehung in den unlöslichen Zustand (in die trockne Form) zu bringen, und diess wird ziemlich vollständig erreicht, wenn man die Dämpfe der Blausäure in eine weingeistige Lösung von ätzendem Kali leitet. Das Cyankalium löst sich nemlich in Weingeist nur in sehr geringer Menge auf, und um so weniger, je stärker derselbe ist. Aus diesem Grunde wurde oben 90 procentiger vorgeschrieben. Da das Aetzkali, besonders in der Wärme, zersetzend auf den Weingeist wirkt, so muss die Auflösung in der Kälte und erst kurz vor der Anwendung bereitet, auch beim Einleiten der Blausäure in dieselbe auf sorgfältige Abkühlung Bedacht genommen werden. — Was nun die Darstellung der Blausäure selbst betrifft, so verweise ich hinsichtlich des dabei vorgehenden Processes auf Seite 33 dieses Buches. Wie dort (S. 31) angegeben ist, so liefern 1920 Theile (4 Unzen) Cyaneisenkalium 311 Theile (311 Gran) Blausäure, welche $\frac{2}{3}$ oder 300 Th. des in dem Cyankalium enthaltenen Cyans entsprechen. Diese 311 Th. Blausäure erfordern 536 Theile reines Kali zur Sättigung, denn 1 M.-G. = 341 Th. Blausäure bilden mit 1 M.-G. = 590 Th. Kali 1 M.-G. = 819 Th. Cyankalium und 1 M.-G. = 112 Th. Wasser. Das zu der Auflösung in Weingeist zu verwendende Kali darf aber nicht das einfache Hydrat = $\text{KO} + \text{HO}$ seyn, weil dieses sogleich zersetzend auf den Weingeist einwirkt, sondern dasjenige trockne Kali, welches durch Abdampfen von Kalilauge bis zu dem Punkte, wo eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt, und Ausgiessen bereitet ist. In diesem Zustande enthält es ohngefähr 4 M.-G. Wasser; folglich sind auf 311 Theile Blausäure 946 Theile solchen Kalis nöthig, oder auf 4 Theile Blutlaugensalz beinahe 2 Theile. Der kleine Ueberschuss, welcher sich in 2 Th. Kali auf 4 Th. Blutlaugensalz befindet, wird durch das Auswaschen der in der Vorlage nach der Destillation befindlichen Salzmasse mittelst Weingeist entfernt.

Die Ausbeute an Cyankalium sollte beinahe 2 Theile betragen, allein eine gewisse Portion desselben geht dadurch verloren, dass es in Weingeist nicht ganz unlöslich ist. Will man den Weingeist wieder gewinnen, so muss er mit Eisenvitriol versetzt (um das Cyan zu binden) und dann rectificirt werden.

Des Liebig'schen Cyankaliums kann man sich zur Entwicklung der Blausäure für den vorliegenden Zweck nicht bedienen, weil bei der Zersetzung desselben zugleich Kohlensäure gebildet wird (Seite 35), welche das Cyankalium mit kohlensaurem Kali verunreinigen würde.

Prüfung. Das reine Cyankalium bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver, ist geruchlos (riecht jedoch an feuchter Luft nach bittern Mandeln) und schmeckt scharf alkalisch, stark nach bittern Mandeln. An der Luft zerfliesst es, zersetzt sich dabei unter Entwicklung von Blausäure und verwandelt sich endlich ganz in kohlensaures Kali.

1 M.-G. K Cy, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO₂ bilden:

1 M.-G. KO + CO₂ und 1 M.-G. H Cy.

Lässt man die wässrige Solution des Salzes in einer verkorkten Flasche stehen, so färbt sie sich nach und nach braun und scheidet eine dunkelbraune Masse aus, welche durch Zersetzung der freigewordenen Blausäure in (auflösliches Cyanammonium und) unlösliche stickstoffhaltige Kohle entsteht.

4 M.-G. H Cy bilden:

1 M.-G. NH₄ Cy und 2 M.-G. C₃ N.

In der Hitze schmilzt es, ohne sich (bei abgehaltener Luft) zu zerlegen. — Eine Verunreinigung mit Eisen (Cyaneisenkalium) erkennt man durch Zusatz von Kupfervitriollösung, und Behandeln des dadurch erzeugten graugelben Niederschlags mit Salzsäure, wenn derselbe nicht weiss wird und endlich ganz verschwindet, sondern röthlich bleibt. Es bilden sich nemlich Kupfercyanid und (rothbraunes) Kupfereisencyanür (s. Acid. acet.), von denen das erstere durch die Säure anfangs zu (weissem) Kupfereyanür reducirt und dann aufgelöst, das letztere aber durch dieselbe (wenigstens in der Kälte) nicht verändert wird. Enthält es kohlensaures Kali, so giebt es mit einer Auflösung von Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der sich in Säuren unter Brausen löst. Schwefelsaures Kali entdeckt man durch ein Barytsalz an dem in freier Salz- oder Salpetersäure unlöslichen Niederschlage. Um Chlorkalium zu finden, muss das Salz mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat, wie bei der Blausäure (S. 37) angegeben, geprüft werden. Von dem folgenden Präparate unterscheidet es sich dadurch, dass es in einem Gasentwicklungsapparate mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, keine Kohlensäure entwickelt.

Kalium cyanatum Liebigii.*(Liebig's Cyankalium.)*Formel: $7 \text{ K Cy} + 3 (\text{KO} + \text{CyO})$.

Bereitung. 8 Theile gelbes Blutlaugensalz reibe man zu einem feinen Pulver, trockne dasselbe in einem eisernen Gefässe über mässigem Kohlenfeuer vollkommen aus, vermenge es innig mit 3 Theilen reinem kohlen-saurem Kali, trage das Gemenge löffelweise in einen schwach rothglühenden hessischen Schmelztiegel, und lasse den Tiegel so lange im Feuer, bis alles vollkommen flüssig geworden ist, und ein hineingetaucher Glasstab sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer schneeweissen, nicht mehr gelben, Masse gesteht. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, hebe man den Tiegel aus den Kohlen, halte ihn noch ein paar Minuten über das Feuer, damit die in der flüssigen Masse herumschwimmenden schwärzlichen Flocken zu Boden sinken, ohne dass jedoch dieselbe erstarrt, giesse sie von dem Bodensatze klar ab in ein blankes eisernes Geschirr, schlage sie sogleich nach eingetretenem Erstarren in kleinere Stücke und hebe sie in einem gutverschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt beinahe 6 Theile.

Vorgang. Das durch das Trocknen seines Krystallwassers beraubte gelbe Blutlaugensalz besteht aus $2 \text{ K Cy} + \text{Fe Cy}$. Beim Zusammenschmelzen mit einer äquivalenten Menge kohlen-sauren Kali's, tritt der Sauerstoff von der Hälfte des Kalis an die Hälfte Cyan des Cyaneisens und bildet Cyansäure, welche sich mit der andern Hälfte Kali zu cyansaurem Kali $= \text{KO} + \text{CyO}$ vereinigt; das entstandene Kalium geht an die andere Hälfte Cyan des Cyaneisens, bildet Cyankalium, das Eisen scheidet sich metallisch (als grauschwarze Flocken) aus und die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G. $2 \text{ K Cy} + \text{Fe Cy}$ und 2 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ bilden:
5 M.-G. K Cy , 1 M.-G. $\text{KO} + \text{Cy O}$, 2 M.-G. Fe u. 2 M.-G. CO_2 .

4612 Theile wasserfreies oder 5284 Theile krystallisiertes (3 M.-G. Wasser enthaltendes) Kaliumeisencyanür erfordern also 1732 Theile kohlen-saures Kali, was mit obigem Verhältniss: 8 Th. und 3 Th. nahe übereinstimmt. Die so eben gegebene Erklärung des Processes ist indessen nicht ganz richtig, denn das erhaltene Salz besteht nicht aus 5 M.-G. Cyankalium und 1 M.-G. cyansaurem Kali, sondern, wie ich gefunden habe, ziemlich constant aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali.

hat also die Formel: $7 \text{ KCy} + 3 (\text{KO} + \text{CyO})$.*) Die Ursache hiervon liegt offenbar darin, dass der grösste Theil der in Freiheit gesetzten Kohlensäure von einem Theile Cyankalium der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt wird und in Folge dessen als Kohlenoxydgas entweicht. Von 2 M.-G. Kohlensäure reduciren sich auf diese Weise $1\frac{1}{2}$ M.-G.; denn, denken wir uns (zur Vermeidung von Brüchen) im Anfange 25 M.-G. KCy und 5 M.-G. $\text{KO} + \text{CyO}$ gebildet, so sind 10 M.-G. Kohlensäure frei geworden, von denen 8 M.-G. die Hälfte ihres Sauerstoffs — also 8 M.-G. — an 4 M.-G. Cyankalium abgeben und 4 M.-G. cyansaures Kali nebst 8 M.-G. Kohlenoxydgas bilden:

8 M.-G. CO_2 und 4 M.-G. KCy bilden:

4 M.-G. $\text{KO} + \text{CyO}$ und 8 M.-G. CO .

Von 25 M.-G. KCy bleiben also 21 M.-G., und zu 5 M.-G. $\text{KO} + \text{CyO}$ kommen 4 M.-G.; 21 M.-G. KCy und 9 M.-G. $\text{KO} + \text{CyO}$ stehen aber in demselben Verhältniss zu einander wie 7 zu 3.

Ausser den genannten Producten bildet sich, wenn das Blutlaugensalz oder das kohlen saure Kali nicht vollkommen wasserfrei waren, auch etwas Ammoniak (s. das vorige Präparat), was während des Schmelzens entweicht und an seinem Geruche erkannt werden kann.

Das zur Schmelzung bestimmte Salzgemenge muss nicht auf einmal, sondern nach und nach in den glühenden Tiegel getragen werden, damit es sich nicht höher anlegt als die flüssige Masse reicht, denn was über diese hinaus an den Wänden des Tiegels hängt, geht als reines Präparat verloren. Die Schmelzung selbst dauert bis zu dem Punkte, wo die Reaction beendigt ist, nur kurze Zeit. Statt des hessischen Tiegels kann man sich keines eisernen bedienen, denn in diesem erhält man ein eisenhaltiges Präparat, weil ein Theil des flüssigen Salzes mit Eisen und Luft zugleich in Berührung steht. Beim Ausgiessen hat man darauf zu sehen, dass keine Eisenheilchen in der Masse hängen bleiben. —

Die Ausbeute, welche von 8 Theilen Blutlaugensalz und 3 Th.

*) Drei zu verschiedenen Zeiten bereitete Salze gaben nemlich, durch Präcipitation mit salpetersaurem Silber, von 20 Gran: 26,4, 26,5 und 26,75 Gr. Cyansilber, Mittel = 26,55 Gran. Diese 26,55 Gr. Cyansilber entsprechen 12,93 Gr. Cyankalium, folglich bleiben von 20 Gran Salz 7,07 Gr. für das cyansaure Kali. Die Verbindung $7 \text{ KCy} + 3 (\text{KO} + \text{CyO})$ besteht aber in 20 Theilen aus 13,04 KCy und 6,96 $\text{KO} + \text{CyO}$.

kohlensaurem Kali über 7 Theile ausmachen sollte, beträgt kaum 6 Theile, weil ein Theil der Masse im Tiegel hängen bleibt. Um diesen nicht zu verlieren, lauge man den Tiegel mit kaltem Wasser aus, filtrire möglichst schnell, und benutze die Solution zur Darstellung eines andern Cyanmetalls, z. B. des Cyanzinks, indem man eine Auflösung von Zinkvitriol damit präcipitirt. Selten gelingt es aber, eine ganz eisenfreie Solution des Cyankaliums zu bekommen, denn von dem im Tiegel befindlichen metallischen Eisen löst sich schon während des Auslaugens leicht ein kleiner Antheil auf, indem er einer Portion Cyankalium das Cyan entzieht, und mit einer andern Portion Cyankalium Blutlaugensalz bildet, während das in Freiheit gesetzte Kalium durch Wasserzersetzung (wobei Wasserstoff entweicht) in Kali verwandelt wird.

3 M.-G. KCy, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. 2 KCy + FeCy, 1 M.-G. KO und 1 M.-G. H.

Prüfung. Das vorstehende Präparat bildet schneeweisse, feste, auf dem Bruche krystallinische Stücke, welche geruchlos sind, aber einen scharf alkalischen, bittermandelartigen Geschmack besitzen. An der Luft zerfließt es unter Zersetzung und Entwicklung von Blausäure und kohlensaurem Ammoniak, während im Rückstande kohlensaures Kali bleibt. Die dabei auftretende Blausäure rührt von der Zersetzung des Cyankaliums her (s. den vorigen Artikel), und das kohlensaure Ammoniak von der Zersetzung des cyansauren Kalis.

1 M.-G. KO + C₂NO und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. KO + CO₂ und 1 M.-G. NH₃ + CO₂.

In verschlossenen Gefäßen verhält sich die wässrige Solution ähnlich wie die des reinen Cyankaliums; sie färbt sich nemlich braun und setzt eine kohlige Masse ab. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sich Blausäure und Kohlensäure (daher beim Hineinleiten in Kalkwasser eine Trübung entsteht) und der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak.

1 M.-G. 7 KCy + 3 (KO + C₂NO), 13 M.-G. SO₃ und
19 M.-G. HO bilden:

10 M.-G. KO + SO₃, 3 M.-G. NH₃O + SO₃, 7 M.-G. HCy
und 6 M.-G. CO₂.

Schwärzliche Punkte in dem Salze sind metallisches Eisen, welche durch unvorsichtiges Ausgießen hineingekommen; in diesem Falle zeigt die wässrige Solution gewöhnlich einen Stich ins Gelbe (enthält Kaliumeiscyanaür) und verhält sich gegen eine

Auflösung von Kupfervitriol so, wie das vorige (wenn eisenhaltige) Präparat. Kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Kali werden wie dort erkannt.

Kalium cyanatum ferratum rubrum.

(*Kali ferro-borussicum rubrum. Kaliumeisencyanid, rothes
Cyaneisenkalium.*)

Formel: $3 \text{ KCy} + \text{Fe}_2 \text{ Cy}_3$.

Bereitung. 2 Theile gelbes Blutlaugensalz löse man in 20 Theilen Wasser auf, und leite in diese Solution so lange einen mässigen Strom von Chlorgas, welches man aus 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Theil Braunstein entwickelt, bis eine herausgenommene Probe mit Eisenoxysalzen keine blaue Trübung oder Färbung mehr, sondern nur eine bräunliche Färbung annimmt. Die dunkelgrüngelb und rüthlich gefärbte Solution rauche man hierauf in einer porcellanen Schaafe bis auf $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts ab, setze ihr bis zur schwach alkalischen Reaction tropfenweise Aetzkalilauge hinzu, befördere sie zur Krystallisation, trockne die erhaltenen Krystalle, mit Ausnahme des allerletzten Anschusses, welcher fast nur aus Chlorkalium besteht, in gelinder Wärme und bewahre sie in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Ihr Gewicht wird anderthalb Theile betragen.

Vorgang. Kommt Chlor (über dessen Bildung aus Braunstein und Salzsäure siehe den Artikel „Chlorum aquosum“) in die Auflösung des Kaliumeisencyanürs, so trennt es von 2 M.-G. desselben 1 M.-G. Cyankalium, an dessen Kalium es tritt, während das in Freiheit gesetzte Cyan sich mit den beiden M.-G. Eisencyanür zu 1 M.-G. Eisencyanid vereinigt, welches mit den übrigen 3 M.-G. Cyankalium verbunden bleibt.

2 M.-G. $2 \text{ KCy} + \text{FeCy} + 3 \text{ HO}$ und 1 M.-G. Cl bilden:
1 M.-G. $3 \text{ KCy} + \text{Fe}_2 \text{ Cy}_3$, 1 M.-G. KCl und 3 M.-G. HO .

5284 Theile gelbes Blutlaugensalz erfordern also 442 Chlor, welche 454 Theilen Salzsäure entsprechen, und da bei der Entwicklung des Chlors aus Salzsäure und Braunstein, letzterer die Hälfte des Chlors aufnimmt, so würden 908 Theile wasserfreie oder 3500 Theile Salzsäure von 1,130 sp. Gew. (worin gegen 26 Procent Säure) nöthig seyn. Allein diese Quantität Salzsäure zeigt

sich dennoch nicht ausreichend, weil das Gas beim Durchstreichen durch die Auflösung niemals ganz vollständig absorbiert wird, sondern theilweise entweicht; man bedarf vielmehr fast das Doppelte der durch Rechnung gefundenen Quantität Säure, oder auf 2 Theile Blutlaugensalz beinahe 3 Theile Salzsäure (und 1 Theil Braunstein). Bald nachdem die Gasentwicklung begonnen hat, färbt sich die Lösung des Salzes dunkel gelbgrün und wird zuletzt, bei auffallendem Lichte, fast undurchsichtig; in dünnen Schichten gegen das Licht gehalten, erscheint sie dann röthlich. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, muss öfters eine Probe mit einem Glasstabe herausgenommen und mit Eisenoxydsolution auf die angegebene Weise geprüft werden; ein Ueberschuss von Chlor ist nemlich so viel als möglich zu vermeiden, weil dadurch das entstandene Salz neuerdings zerlegt, und eine blaue Verbindung ausgeschieden würde. So lange die Eisenoxydsolution durch die herausgenommene Probe blau wird, ist noch unzersetztes Kaliumeisencyanür vorhanden und die Färbung rührt von Berlinerblau her (Seite 10); färbt sie sich aber bloss etwas dunkler braun, so zeigt diess die vollständige Umwandlung in Kaliumeisencyanid an, und man muss dann mit dem Einleiten des Chlors sogleich aufhören. Die braune Färbung rührt daher, dass das Eisenoxydsalz ebenfalls in Eisencyanid verwandelt wird, indem seine Säure und sein Sauerstoff an das Kalium treten.

1 M.-G. $3 \text{KCy} + \text{Fe}_2 \text{Cy}_3$ und 1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ bilden:
 3 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 2 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cy}_3$.

Die beiden in Freiheit gesetzten M.-G. Eisencyanid bleiben aber aufgelöst und bewirken dadurch die braune Färbung. Der Zusatz von Aetzkalilauge während des Verdunstens geschieht, um eine kleine Menge Chlor zu sättigen, welche überschüssig in die Lösung gelangt ist, denn ungeachtet aller Vorsicht lässt sich der Zeitpunkt der vollständigen Umwandlung des gelben Salzes in das rothe nicht so genau treffen, dass nicht ein wenig Chlor vorwaltet. Unterlässt man diese Sättigung, so wirkt das freie Chlor zersetzend, und ertheilt, wenn nicht der ersten, doch den spätern Krystallisationen gewöhnlich einen Stich ins Bläuliche oder Grünliche. Die letzte Mutterlauge giebt ein mit Chlorkalium vermengtes Salz, kann aber als flüssiges Reagens verwendet werden. Das Salz darf man dem Einflusse des Lichts nicht aussetzen, weil es, wie alle dem Eisenoxyde entsprechenden Eisenverbindungen, dadurch eine theilweise Reduction erleidet; das Eisencyanid verwandelt sich also durch Verlust von Cyan in Cyanür, und die Verbindung erhält die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze blau zu präcipitiren.

Noch mehr ist diese Vorsicht bei der Auflösung des Salzes zu empfehlen.

Prüfung. Das Kaliumeisencyanid bildet rubinrothe rhombische Prismen, mitunter auch, besonders was die letzten Krystallisationen betrifft, gelbrothe oder bronzefarbene Nadeln, ist geruchlos und schmeckt kühlend salzig, hintennach etwas metallisch. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, zerspringen die Krystalle in lauter kleine Stückchen, welche, obwohl etwas schwierig, schmelzen und unter Entwicklung von Cyan eine schwarze Masse zurücklassen, die aus Cyankalium und Paracyaneisen (Eisen mit weniger Cyan als im FeCy) besteht. Es löst sich in $3\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und in weniger als 2 Theilen kochendem Wasser, nicht in Weingeist auf; die Lösung reagirt neutral. Eine Verunreinigung mit Kaliumeisencyanür erkennt man an der durch Eisenoxydsalze entstehenden blauen Trübung (S. 10).

Kalium cyanatum sulphuratum.

(*Kali sulpho-hydrocyanicum. Schwefelcyankalium.*)

Formel: $\text{K} + \text{Cy S}_2$.

Bereitung. 4 Theile gelbes Blutlaugensalz reibe man zu einem feinen Pulver, trockne dasselbe in der Wärme vollständig aus, vermenge es innig mit 2 Theilen gepulvertem Schwefel, schütte das Gemenge in einen gläsernen Kolben, setze denselben tief in Sand und erhitze ihn so lange, bis sein Inhalt zu einer vollkommen gleichförmigen Masse geschmolzen ist. Nach dem Erkalten zerschlage man den Kolben, zerstoße die schwarze Masse, lauge sie durch Erhitzen mit Wasser in einer porcellanenen Schale aus, filtrire, versetze das Filtrat so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali, als noch eine Trübung erfolgt, filtrire den grünlich-braunen Niederschlag ab und verdunste die klare Flüssigkeit zur Trockne. Das dadurch erhaltene trockne Salz digerire man in einem Kolben mit der sechsfachen Menge Weingeist von 80° einige Stunden hindurch, filtrire die Solution, wasche das nicht gelöste Salz mit Weingeist aus, ziehe von sämmtlichen geistigen Flüssigkeiten den Weingeist wieder ab, nehme das dabei in der Retorte zurückgebliebene Salz in Wasser auf, und befördere diese Lösung zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle trockne man möglichst schnell in gelin-

der Wärme und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Ihr Gewicht wird 3 Theile betragen.

Vorgang. Wird getrocknetes (seines Krystallwassers beraubtes) Kaliumeisencyanür mit Schwefel zusammengeschmolzen, so tritt der Schwefel an das Cyan, sowohl des Cyankaliums als auch des Cyaneisens, und bildet Schwefeleyan, welches sich mit den beiden Metallen verbindet.

1 M.-G. 2 KCy + FeCy und 6 M.-G. S bilden:

2 M.-G. K + CyS₂ und 1 M.-G. Fe + CyS₂.

2306 Theile getrocknetes oder 2642 Theile krystallisirtes Blutlaugensalz erfordern also 1206 Theile Schwefel; der in dem Verhältnisse: 2 Theile und 1 Theil befindliche kleine Ueberschuss von Schwefel schadet nicht. Das bereits entstandene Schwefeleycaneisen zersetzt sich aber durch die anhaltende Einwirkung der Hitze, welche erforderlich ist, um das ganze Gemenge in die beabsichtigte Verbindung zu verwandeln, grossentheils wieder in höchstes Schwefeleisen und in Cyan:

1 M.-G. Fe + CyS₂ bildet:

1 M.-G. FeS₂ und 1 M.-G. Cy.

Ein kleiner Theil des Schwefeleycaneisens wird auch in der Art zerlegt, dass Schwefelkohlenstoff und Stickstoff entweichen, und das dadurch in Freiheit gesetzte Eisen nebst der andern Hälfte des Kohlenstoffs mit einer Portion des gebildeten höchsten Schwefeleisens einfach Schwefeleisen und abermals Schwefelkohlenstoff erzeugen:

1 M.-G. Fe + C₂ NS₂ bildet:

1 M.-G. CS₂, 1 M.-G. N, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. C.

Ferner 1 M.-G. Fe, 1 M.-G. C und 3 M.-G. FeS₂ bilden:

4 M.-G. FeS und 1 M.-G. CS₂.

Die schwarze Farbe der geschmolzenen Masse rührt also vom Schwefeleisen her. Beim Behandeln derselben mit Wasser lösen sich das Schwefelcyankalium, das noch nicht zerlegte Schwefeleycaneisen und das der Einwirkung des Schwefels etwa entgangene Kaliumeisencyanür auf, während das Schwefeleisen zurückbleibt. Durch das kohlen saure Kali wird das Schwefeleycaneisen zerlegt, kohlen saures Eisenoxydul (welches sich durch den Zutritt der Luft nach und nach in Eisenoxydhydrat verwandelt) abgeschieden und eine neue Menge Schwefelcyankalium gebildet;

1 M.-G. KO + CO₂ und 1 M.-G. Fe + CyS₂ bilden:

1 M.-G. FeO + CO₂ und 1 M.-G. K + CyS₂.

Die filtrirte und eingetrocknete Salzlauge giebt an den Weingeist bloss das Schwefelcyankalium ab, das überschüssig zuge-

setzte kohlen saure Kali sowie das etwa vorhandene Kaliumeisen- cyanür hingegen bleiben ungelöst zurück. — Wegen der Bildung von Schwefeleisen und wegen selten ganz vollständiger Zersetzung des Kaliumeisencyanürs erhält man, statt nahe an 5 Theilen, nur 3 Theile Salz.

Prüfung. Das Schwefelcyankalium bildet farb- und geruch- lose, dem Salpeter in Gestalt und Geschmack ähnliche Säulen, welche an der Luft zerfliessen. In einer unten geschlossenen Glas- röhre erhitzt, schmilzt es ohne sich zu zersetzen. Vom Weingeist wird es, obgleich in etwas geringerer Menge als vom Wasser, aufgenommen; die Lösungen reagiren neutral. Mit Eisenoxydsal- zen giebt es eine blutrothe Flüssigkeit (s. Bismuthum nitr.); ent- hält es Kaliumeisencyanür, so entsteht zu gleicher Zeit ein blauer Niederschlag (s. Acidum aceticum).

Kalium fluoratum.

(*Kali hydrofluoricum. Fluorkalium, flusssaures Kali.*)

Formel: KF.

Bereitung. 4 Theile feinerriebenes Kieselfluor- kalium (s. das folgende Präparat) und 5 Theile kohlen- saures Kali vermene man in einer geräumigen platinenen Schaale mit Hülfe eines platinenen Spatels mit so viel reinem Wasser, dass ein dünner Brei entsteht, rauche denselben über Feuer unter beständigem Umrühren zur Trockne ab, wiederhole diess Verdünnen und Abrauchen noch 2 Male, koche dann die Masse mit einer 3 — 4 mal grössern Menge Wasser so lange, bis sich keine grossen Blasen an der Oberfläche der Flüs- sigkeit mehr zeigen, sondern alles ruhig siedet, verdünne hierauf noch mit Wasser und giesse die trübe Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet ist, in einen gläsernen Cylinder. Nach erfolgter Klärung trenne man die Solution durch Filtriren von dem Bodensatze, rauche sie in der platinenen Schaale zur Trockne ab, erhitze das Salz bis nahe zum Rothglühen, zerreibe es hierauf und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt etwas über 5 Theile.

Mehrere Versuche, dieses Präparat auf eine billigere Weise rein darzustellen, nemlich durch Behandeln des Flussspaths in der Glühhitze mit kohlen saurem Kali, phosphorsaurem Kali, Chlor- kalium, fielen ungünstig aus.

Vorgang. Kieselfluorkalium — eine Verbindung von Fluorkalium und Fluorkiesel = $3 \text{KF} + 2 \text{SiF}_5$ — zersetzt sich durch eine Auflösung von kohlen saurem Kali in der Weise, dass der Sauerstoff des Kalis an das Silicium tritt und Kieselsäure bildet (welche sich als Hydrat abscheidet), während sich das Kalium mit dem Fluor zu Fluorkalium vereinigt und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $3 \text{KF} + 2 \text{SiF}_5$, 6 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 2 M.-G. HO bilden:

9 M.-G. KF , 2. M.-G. $\text{SiO}_2 + \text{HO}$ und 6 M.-G. CO_2 .

4130 Theile Kieselfluorkalium bedürfen also 5196 Theile kohlen saures Kali. Die Operation darf nicht in gläsernen Gefässen vorgenommen werden, denn das Fluorkalium greift in der Hitze das Glas an, indem es sich bei Gegenwart desselben durch Vermittlung des Wassers in Kali und Flusssäure (welche nur das Glas auflöst, s. Seite 39) zersetzt.

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

1 M.-G. KO und 1 M.-G. HF .

Die Zersetzung des Kieselfluorkaliums durch das kohlen saure Kali erfolgt langsam und erst in der Hitze, das Einkochen zur Trockne muss daher einige Male wiederholt werden. Zum Absetzenlassen und Filtriren kann man sich, da beides in der Kälte geschieht, der Glasgefässe bedienen.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Fluorkalium ist ein weisses krystallinisches Pulver, geruchlos, aber von scharf salzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmack. An der Luft zerfließt es, ist folglich im Wasser sehr leicht löslich; Weingeist nimmt, ebenso wie vom Cyankalium, nur geringe Mengen davon auf. In starker Rothglühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich ein wenig. Eine Verunreinigung mit Kieselfluorkalium würde sich dadurch zu erkennen geben, dass die Auflösung desselben durch Kochen mit kohlen saurem Kali (in einem platinenen Gefässe) trübe wird (Kieselerde abscheidet, s. oben).

Kalium fluoratum siliciatum.

(*Kali silicico-hydrofluoricum.* Kieselfluorkalium, kieselfluss saures Kali).

Formel: $3 \text{KF} + 2 \text{SiF}_5$.

Bereitung. Zu einer concentrirten Auflösung von kohlen saurem Kali setze man so lange Kieselfluorwasserstoffsäure

(S. 87), bis diese ein wenig vorwaltet (1 Theil trocknes kohlen-saures Kali bedarf gegen 18 Theile Säure von 1,062 spec. Gew.), rauche das Ganze in einer porcellanenen Schaafe zur Trockne ab und zerreibe die rückständige Masse. Die Ausbeute beträgt von 1 Theil kohlen-saurem Kali etwas über anderthalb Theile.

Vorgang. Die Kieselfluorwasserstoffsäure, eine Verbindung von Fluorkiesel und Fluorwasserstoff, zersetzt sich durch kohlen-saures Kali in der Weise, dass der Fluorwasserstoff sein Fluor an das Kalium, und seinen Wasserstoff an den Sauerstoff des Kalis abgibt, während die Kohlensäure entweicht; das entstandene Fluorkalium vereinigt sich zugleich mit dem Fluorkiesel zu der beabsichtigten Verbindung.

1 M.-G. $2 \text{ Si F}_3 + 3 \text{ HF}$ und 3 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ bilden:

1 M.-G. $3 \text{ KF} + 2 \text{ Si F}_3$, 3 M.-G. HO und 3 M.-G. CO_2 .

2598 Theile kohlen-saures Kali bedürfen also 2696 Th. was-serfreien Kieselfluorwasserstoff oder 46,000 Kieselfluorwasserstoff-säure von 1,062 spec. Gewicht. Ein kleiner Ueberschuss der letztern muss indessen angewandt werden, damit kein freies koh-lens-aures Kali zugegen bleibt. Sogleich beim Zusammentritt bei-der und noch mehr während des Eindampfens scheidet sich das Salz als eine schleimige, kleisterartige Masse aus und im trocken-nen Zustande gleicht es fast einem Harze.

Prüfung. Das Kieselfluorkalium bildet zerrieben ein weisses, aus höchst feinen mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pul-ver, ohne Geruch, von schwach säuerlichem Geschmack. In der Glühhitze schmilzt es und verliert nach und nach das Fluorsili-cium, welches sich als Gas entwickelt, gänzlich. In Wasser löst es sich sehr schwer auf; von kaltem Wasser bedarf es 790 Theile, von kochendem 50 Theile, die Lösung reagirt schwach sauer und greift das Glas nicht an. In Weingeist ist es unlöslich.

Kalium jodatum.

(*Kali hydrojodicum. Jodkalium, hydrojodsaures Kali.*)

Formel: KJ .

Bereitung. Nach sorgfältiger Prüfung aller zur Darstellung dieses Salzes in Vorschlag gebrachten Methoden kann ich dieje-nige, welche in dem Artikel „Kalium bromatum“ gegeben wurde,

auch hier als die beste empfehlen. Man verfare also folgendermassen:

Zu frischbereiteter Aetzkalilauge von 1,333 spec. Gewicht, welche sich in einem gläsernen Cylinder befindet, trage man (ohne Anwendung äusserer Wärme, denn die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst) unter Umrühren so lange trocknes Jod, bis die Lauge nicht mehr weiss oder gelblich aussieht, sondern eine braungelbe Farbe angenommen hat, und diese noch nach einstündigem Stehen besitzt. Auf 4 Theile Kalilauge von dem angegebenen spec. Gewichte wird man 3 Theile Jod nöthig haben. Nun giesse man die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Bodensatze in eine porcellanene Schaale, rauche sie zur Trockne ab, reibe das Salz fein, vermenge es innig mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts feingepulverter Holzkohle, trage das Gemenge löffelweise in einen rothglühenden eisernen Tiegel, erhitze es, nachdem alles eingetragen, noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang, und leere den Tiegel in ein eisernes Gefäss aus. Die erkaltete Masse (nebst dem in dem Tiegel hängen Gebliebenen) übergiesse man in einer porcellanenen Schaale mit dem gleichen Gewichte Wasser, befördere die Auflösung durch Wärme, filtrire und bringe die klare Salzlauge durch langsames Verdunsten zur Krystallisation, was man so oft wiederholt, bis nur noch wenig Mutterlauge übrig ist. Sämmtliche Krystalle trockne man, nachdem sie durch Ablaufen in einem Trichter von der anhängenden Lauge möglichst befreit sind, auf einer flachen Schüssel in der Wärme vollständig aus und hebe sie in einem verstopften Glase auf. Sie werden beinahe 4 Theile an Gewicht betragen.

Die letzte Mutterlauge, welche gewöhnlich stark alkalisch reagirt, wird aufgehoben, und wenn eine grössere Menge davon vorhanden ist, zur Gewinnung des noch darin befindlichen Jodkaliums mit Weingeist von 80% ausgezogen, wobei das kohlen-saure Kali zurückbleibt.

Vorgang. Ganz derselbe wie bei der Darstellung des Bromkaliums:

6 M.-G. KO und 6 M.-G. J bilden:

1 M.-G. KO + JO₅ und 5 M.G. KJ.

3540 Theile Kali oder 13615 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht erfordern also 9486 Theile Jod, oder 4 Theile Lauge fast 3 Theile Jod; da aber ein kleiner Ueberschuss des letztern angewandt werden muss, so wird man gerade 3 Theile nöthig haben. Es versteht sich, dass die Aetzlauge rein und frisch bereitet seyn muss. — Die Behandlung des zur Trockne verdampften

Salzes mit Kohle in der Glühhitze geschieht aus demselben Grunde, wie beim Bromkalium, nemlich um dem jodsauren Kali den Sauerstoff leicht zu entziehen.

1 M.-G. $KO + JO_5$ und 6 M.-G. C bilden:

1 M.-G. KJ und 6 M.-G. CO.

2671 Theile jodsaures Kali oder 13026 Theile der trocknen Salzmasse bedürfen mithin nur 456 Theile Kohlenstoff, welche Quantität aber, wegen Unreinheit der Holzkohle, verdoppelt werden muss.

Prüfung. Das Jodkalium krystallisirt in weissen Würfeln und Octaëdern, welche geruchlos sind und scharf salzig, hinten nach etwas bitterlich schmecken. In trockner Luft hält es sich unverändert, in feuchter zieht es etwas Wasser an, ohne jedoch zu zerfließen; enthält es aber nur geringe Antheile kohlensaures Kali, so zerfließt es an der Luft nach und nach gänzlich. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der ausserordentlich leichten Löslichkeit des Jodkaliums in Wasser; so wie nemlich ein Theil des anhängenden kohlensauren Kalis zerfließen ist, bildet es in diesem Zustande das Lösungsmittel für eine Portion Jodkalium, und so schreitet der Process Schicht für Schicht in progressiver Weise fort. In der Rothglühhitze schmilzt das Salz, ohne sich zu zersetzen, verflüchtigt sich dabei aber in geringem Grade. Von kaltem Wasser bedarf es nur $\frac{1}{2}$, von heissem kaum die Hälfte seines Gewichts zur Auflösung, Weingeist von 80% nimmt in der Kälte $\frac{1}{7}$, in der Hitze $\frac{1}{3}$ seines Gewichts auf; die Auflösungen dürfen das Curcumapapier nicht merklich braun färben. Verunreinigungen mit kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium und jodsaurem Kali werden, wie beim Bromkalium angegeben, entdeckt. Im letztern Falle entsteht durch Salzsäure sogleich eine gelbe bis braune Färbung; hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass die mit Salzsäure versetzte Probe auch bei Abwesenheit von jodsaurem Kali eine gelbe bis braune Farbe annimmt, jedoch nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen, weil die entstandene freie Jodwasserstoffsäure sich durch den Sauerstoff der Luft nach und nach in Wasser und Jod zerlegt. Chlorkalium ermittelt man durch vollständige Präcipitation einer kleinen Menge des Salzes durch salpetersaures Silber, Schütteln des Niederschlags mit ätzendem Ammoniakliquor, Filtriren und Uebersättigen des Filtrats mit Salpetersäure. Das salpetersaure Silber schlägt nemlich das Jod und Chlor nieder, Ammoniak löst das Jodsilber nicht, dagegen das Chlorsilber leicht auf, letzteres fällt beim Uebersättigen mit Sal-

petersäure (wodurch ihm das Auflösungsmittel entzogen wird) wieder nieder. Damit diese Prüfung zu keiner Täuschung Anlass gebe, müssen Ammoniak und Salpetersäure vollkommen frei von Chlor seyn.

Kalium oxydatum hydraticum.

(*Kali causticum. Aetzendes Kali.*)

Formel des geschmolzenen: $KO + HO$.

„ „ trocken: $KO + xHO$ (3—4 HO).

„ „ flüssigen: $KO + xHO$ (13 HO).

Bereitung. 1 Theil kohlen-saures Kali löse man in einem silbernen oder eisernen Kessel in 10 Theilen Wasser auf, bringe die Lösung zum Sieden, setze unter beständigem Umrühren mit einem silbernen oder eisernen Spatel nach und nach 1 Theil frisches Kalkhydrat hinzu, lasse, wenn aller Kalk eingetragen ist, noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang sieden und filtrire eine kleine Probe ab. Das klare Filtrat giesse man in verdünnte Schwefelsäure und beobachte, ob dabei ein Aufsteigen von Gasbläschen (Entwicklung von Kohlensäure) stattfindet; ist diess der Fall, so setze man der siedenden Flüssigkeit noch ein paar Löffel voll Kalkhydrat hinzu und wiederhole nach einigen Minuten die Prüfung mit Säure. In der Regel wird man aber die zweite Prüfung nicht nöthig haben, sondern schon beim ersten Male keine Kohlensäure mehr mit dem Kali verbunden finden. Nun schöpfe man den Inhalt des Kessels sammt dem Satze schnell in einen an einem eisernen Tenakel ausgespannten Spitzbeutel von gebleichter starker Leinwand, giesse das Ablaufende so oft zurück, bis es ganz klar erscheint (was vermöge des Kalks, der hier gleichsam als Filtrum dient, sehr bald eintritt) und fange die klare Lauge in einer mit einem Trichter versehenen Glasflasche auf. Wenn nichts Flüssiges mehr abtropft, stürze man den Spitzbeutel sogleich in den Kessel um, in welchen zuvor 8 Theile reines Wasser gegeben worden, erwärme das Ganze, colire wieder mit derselben Vorsicht wie zuvor durch den Spitzbeutel, giesse die erste (starke) Lauge in den gereinigten Kessel, bringe sie zum Kochen, setze die zweite, schwächere Lauge in dem Maasse, als sie aus dem Spitzbeutel läuft, hinzu, und verdunste alles so rasch wie möglich so weit, bis eine herausgenommene und

erkaltete Probe ein spec. Gew. von 1,333 zeigt. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn noch etwas über 2 Theile übrig sind. Man nehme jetzt den Kessel vom Feuer, giesse die Lauge noch warm in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessendes Glas, untersuche nach vollständigem Erkalten noch einmal ihre spezifische Dichtigkeit, die, im Falle sie mehr als 1,333 betragen sollte, durch Hinzumischen von Wasser auf diese Zahl gebracht werden muss, und hebe sie als Kali causticum liquidum (Liquor Kali caustici) auf.

Um das trockne Aetzkali (Kali causticum siccum) darzustellen, verdampfe man die Lauge in demselben Kessel so weit, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten zu einer festen Masse wird, giesse auf eine blanke eiserne Platte aus, zerbreche die Masse sogleich nach dem Erstarren in kleinere Stücke und verschliesse sie in ein mit weiter Mündung versehenes Glas.

Das geschmolzene Aetzkali (Aetzstein, Kalihydrat, Kali causticum fusum, Lapis causticus) erhält man, wenn man die bis zu dem letztbezeichneten Punkte verdunstete Lauge in einen silbernen oder auch eisernen Tiegel giesst (mit der Berücksichtigung, dass derselbe nur zur Hälfte davon angefüllt wird), so lange erhitzt, bis sie nicht mehr schäumt und steigt, sondern ruhig wie Oel fliesst und hierauf in eine zuvor etwas erwärmte eiserne Form, ähnlich der zum Höllenstein gebräuchlichen, doch mit etwas weitem Kanälen versehen, giesst. Die alsbald erstarrten Stängelchen verschliesst man sogleich in ein Glas und fährt mit dem Eingiessen in derselben Weise fort.

1 Theil kohlenensaures Kali liefert etwas über 2 Theile flüssiges Aetzkali von 1,333 spec. Gew., $\frac{5}{8}$ Theile trocknes oder $\frac{3}{8}$ Th. geschmolzenes.

Vorgang. Das kohlenensaure Kali giebt in verdünnter wässriger Lösung seine Säure an den Kalk ab und letzterer fällt als unlöslicher kohlenaurer Kalk nieder.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 1 M.-G. CaO bilden:

1 M.-G. KO und 1 M.-G. $\text{CaO} + \text{CO}_2$.

866 Theile kohlenensaures Kali bedürfen also nur 464 Theile Kalkhydrat ($\text{CaO} + \text{HO}$); man muss aber die Menge des Kalks vermehren, weil er nie vollkommen rein ist und insbesondere deshalb, weil er beim Koliren der Lauge zugleich die Stelle des Filtrums vertritt. Dass sich von dem überschüssig zugesetzten Kalk etwas in der Lauge auflöse, hat man nicht zu befürchten. Die Zersetzung erfolgt auch in der Kälte, doch erst nach längerer

Zeit; damit sie aber überhaupt vollständig stattfinden, darf die Kalilösung nicht concentrirt seyn, widrigenfalls der Kalk die Kohlensäure nicht aufnehmen würde, ja, concentrirte ätzende Kalilauge entzieht sogar dem kohlensauren Kalke die Säure und verwandelt sich in kohlensaures Kali. Das Kochen geschieht am besten in Silber, und in Ermangelung dessen in blankem Eisen, aber nicht in Geschirren von Kupfer oder irgend einem andern Metalle oder Porcellan, weil diese von der Lauge angegriffen werden. Aus demselben Grunde darf man sich keines hölzernen oder porcellanenen Spatels oder hölzernen Tenakels bedienen; auch muss der Spitzbeutel von gebleichter Leinwand verfertigt seyn, überhaupt alles vermieden werden, was eine Färbung der Lauge herbeiführen könnte. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, so erhält man eine Lauge, die farblos ist und im concentrirten Zustande kaum einen Stich ins Gelbliche zeigt. Die Prüfung der Lauge nach dem Zusatz des Kalks auf kohlensaures Kali geschieht in der angegebenen Weise mit der Vorsicht, dass man dieselbe, nachdem sie filtrirt worden, in einen grossen Ueberschuss von Säure, und nicht die Säure in die Lauge giesst, denn im letztern Falle bildet sich, wenn noch kohlensaures Kali vorhanden ist, zunächst doppeltkohlensaures Kali, weil die anfangs frei gewordene Kohlensäure nicht entweicht, sondern an einen andern Theil kohlensaures Kali tritt. Kalkwasser, welches man zur Prüfung der Lauge auf kohlensaures Kali vorgeschlagen hat, ist dazu ungeeignet, weil es auch in einer ganz Kohlensäure freien Lauge eine Trübung (von Kalkhydrat) erzeugt. Durch Coliren wird die Lauge am schnellsten und vollständigsten von dem eingemengten kohlensauren und ätzenden Kalke befreit, während das Absetzenlassen im Kessel und Dekantiren im günstigsten Falle einen Zeitverlust herbeiführt, der bei der Begierde, mit welcher das Kali die Kohlensäure aus der Luft anzieht, möglichst vermieden werden muss. Ueberhaupt ist Raschheit im Arbeiten (und Reinlichkeit) bei keinem Präparate wohl unerlässlicher als bei dem Aetzkali.

Der zum zweiten Male ausgelaugte Kalkbrei enthält allerdings noch etwas Kali, jedoch so wenig, dass er eine dritte Behandlung, zur Gewinnung des reinen Aetzkalis, nicht mehr lohnt. Er kann aber auf dem Spitzbeutel mit Wasser ausgewaschen und die dadurch erhaltene Lauge zu andern Zwecken benutzt werden.

Prüfung. Die reine Aetzkalilauge ist eine farblose oder nur wenig ins Gelbliche sich neigende ölartige Flüssigkeit von

schwachem eigenthümlichem Geruche und höchst brennendem, ätzendem (sogenannten laugenhaften) Geschmack. Eine bräunliche Färbung deutet auf organische Stoffe. In dem hier vorgeschriebenen Dichtigkeitsgrade (1,333) enthält sie in 100 Theilen 26,3 Th. Kali und 73,7 Th. Wasser. Das trockne Aetzkali kann, je nachdem die Lauge etwas kürzere oder längere Zeit auf dem Feuer verweilt hat, verschiedene Mengen Wasser enthalten, nemlich zwischen 36 und 44 Procente; der Wassergehalt des geschmolzenen hingegen ist constant und beträgt 16 Procente. Beide stellen feste, weisse, ein wenig ins Gelbliche oder Graue spielende Massen von krystallinischem Gefüge dar; an der Luft ziehen sie Wasser und Kohlensäure an, zerfliessen und verwandeln sich, gleich wie die Lauge, zum Theil in kohlen saures Kali. Schon während der Bereitung bildet sich eine, wenn auch ganz geringe Menge kohlen saures Kali, welches sich sowohl durch das auf Zusatz einer Säure entstehende Perlen, als auch beim Schütteln mit Weingeist durch eine leichte Trübung, (nemlich nur das reine Kali, nicht aber das kohlen saure, löst sich in Weingeist auf) zu erkennen giebt. Wegen eines kleinen Gehalts an kohlen saurem Kali, der sich nun einmal nicht wohl vermeiden lässt, verdient das Aetzkali noch keinen begründeten Tadel, denn er ist in Bezug auf die Anwendung desselben fast bedeutungslos. Entsteht beim Schütteln mit Weingeist eine starke Trübung, so rührt dieselbe, im Falle Säuren nur ein ganz geringes Brausen hervorbringen, noch von andern in Weingeist unlöslichen Verunreinigungen, als schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kieselsaurem Kali u. s. w. her, die das Präparat dem zu seiner Darstellung verwendeten unreinen kohlen sauren Kali verdankt. Was das schwefelsaure Kali betrifft, so verdient hier bemerkt zu werden, dass eine Aetzlauge von 1,333 spec. Gew. keine Spur davon auflöst; befand es sich daher in dem kohlen sauren Kali, so scheidet es sich aus der eingeengten Lauge vollständig ab und kann durch ruhiges Stehen und Dekantiren entfernt werden. Uebigens erkennt man die Schwefelsäure in dem mit verdünnter Salpetersäure übersättigten Kali an dem auf Zusatz von salpetersaurem Baryt entstehenden weissen Niederschlage; die Salzsäure (das Chlorkalium) ebenso mittelst salpetersaurem Silber. Scheiden sich beim Uebersättigen des Kalis mit Salpetersäure Flocken aus, so beweist diess die Gegenwart der Kieselsäure; tritt diese Erscheinung nicht ein, so kann dennoch etwas Kieselsäure vorhanden seyn, denn im frisch ausgeschiedenen Zustande ist sie in Wasser und Säuren ein wenig löslich, und erst durch Abrauchen

zur Trockne geht sie in den unlöslichen Zustand über. Man verdunste daher die saure Flüssigkeit in einer porcellanenen Schaaale zur Trockne und löse den Rückstand wieder in Wasser auf; erfolgt jetzt keine ganz klare Auflösung, so rührt die Trübung von Kieselsäure her. Entsteht in der mit Salpetersäure übersättigten Aetzlauge durch überschüssiges Ammoniak eine weisse Trübung, so ist Thonerde, bringt darin Schwefelcyankalium eine röthliche Färbung hervor, so ist Eisen (s. Bismuthum nitr.) vorhanden. Letzteres erkennt man auch in der Aetzlauge durch direkten Zusatz von Schwefelammonium, wenn eine schwarze Trübung entsteht, die durch Uebersättigen mit Salzsäure sogleich verschwindet; bleiben demungeachtet schwarze Theilchen in der Flüssigkeit suspendirt, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure und tröpfele der Lösung Kaliumeisencyanür hinzu, welches durch eine eintretende röthliche Trübung Kupfer (s. Acidum aceticum) anzeigt. Bringt in der mit Salpetersäure beinahe gesättigten Kalilauge oxalsaures Ammoniak eine Trübung hervor, so ist Kalk vorhanden; in der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit würde sich die Gegenwart der Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak zu erkennen geben (s. Calcium chloratum). Uebrigens können Eisen, Kupfer, Kalk und Magnesia nur spurweise in dem ätzenden Kali aufgelöst vorkommen; gewöhnlich betrachtet man diese Körper als unlöslich darin, was indessen nicht ganz richtig ist.

Kalium oxydatum aceticum.

(*Terra foliata tartari, Essigsäures Kali.*)

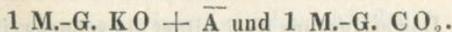
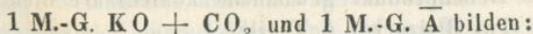
Formel: $\text{KO} + \overline{\text{A}}$.

Bereitung. a) *Mittelst Essigsäure.* Eine beliebige Menge reiner Essigsäure giesse man in ein Zuckerglas, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, und setze ihr unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange trocknes kohlen-saures Kali in kleinen Portionen hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die saure Reaction verschwunden ist. Auf 2 Theile Säure von 1,045 spec. Gew. wird man 1 Theil kohlen-saures Kali gebrauchen. Nun ertheile man der Flüssigkeit durch etwas Essigsäure wiederum eine deutliche saure Reaction, filtrire sie nöthigenfalls, und rauche sie in einer porcellanenen

Schaale, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber, wenn eine dickliche Masse entstanden ist, nach abermaligem Zusatz von ein wenig Essigsäure im Sandbade zur Trockne ab. Das Salz fülle man noch warm in Gläser, welche sorgfältig zu verschliessen sind. Die Ausbeute beträgt beinahe anderthalb Theile. — Hat man grosse Quantitäten dieses Salzes zu bereiten, so kann das Abrauchen der Lauge auch in einem blanken kupfernen Kessel geschehen, doch mit der Vorsicht, dass man sie niemals darin erkalten lässt und dass, wenn eine Salzhaut zu entstehen beginnt, der Kessel ausgeleert wird, denn zur Trockne muss das Salz in porcellanenen Geschirren gebracht werden.

b) *Mittelst Bleizucker* kommt das Präparat fast noch billiger zu stehen, und zugleich erhält man als Nebenprodukt reines kohlen-saures Blei. Man verfährt dabei folgendermassen: Eine beliebige Menge *Bleizucker* löse man in der sechsfachen Menge reinen Wassers auf, und setze so lange kohlen-saures Kali, welches man zuvor in seinem doppelten Gewichte Wassers aufgelöst hat, hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Auf 9 Theile *Bleizucker* reichen $3\frac{1}{2}$ Theile reines kohlen-saures Kali aus. Die überstehende Lauge filtrire man nach erfolgtem Absetzen, bringe den Niederschlag auf ein mit Druckpapier über-legtes Seihetuch, wasche ihn mit Wasser aus, verdunste sämt-liche Flüssigkeiten in einer porcellanenen Schaale (bei grössern Mengen in einem blanken kupfernen Kessel) ohngefähr bis zu dem Gewichte des verbrauchten *Bleizuckers*, lasse sie erkalten, leite einige Blasen Schwefelwasserstoffgas hindurch und stelle in die Ruhe. Wenn eine herausgenommene Probe durch ferneres Hineinleiten von Schwefelwasserstoff keine Verän-derung mehr erleidet, so filtrire man von dem entstandenen schwarzen Niederschlage ab (im entgegengesetzten Falle müsste zuvor noch einmal Schwefelwasserstoff hineingeleitet werden, was indessen fast niemals erforderlich seyn wird), übersättige das Filtrat mit reiner Essigsäure, bis es deutlich sauer reagirt, und rauche es, wie unter a) angegeben, zur Trockne ab. Man er-hält $4\frac{1}{2}$ bis $4\frac{3}{4}$ Theile reines essigsäures Kali.

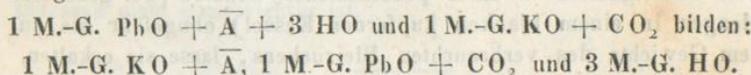
Vorgang. a) Die Essigsäure treibt aus dem kohlen-sauren Kali die Kohlensäure und verbindet sich mit dem Kali.



866 Theile reines kohlen-saures Kali bedürfen also 640 Th. wasserfreie Essigsäure oder 1770 Theile von 1,045 spec. Gew.

(worin 64 Procent Wasser) zur Sättigung. Da aber während des Verdunstens wieder ein kleiner Theil Säure entweicht, so muss dieselbe im geringen Ueberschuss angewandt, und gegen das Ende abermals etwas davon hinzugesetzt werden. Blankes Kupfer wird von der Salzlauge im Kochen nicht angegriffen, kann daher zur Ersparung von Brennmaterial behufs der Abdampfung recht gut die Stelle des Porcellans vertreten, allein ganz zur Trockne darf man das Salz nicht darin bringen, einmal, weil dasselbe vermöge der sehr wärmeleitenden Kraft des Metalls zuletzt leicht zu heiss und theilweise zersetzt (grau) werden würde, und zweitens, weil bei dieser höhern Temperatur das essigsäure Kali doch das Kupfer ein wenig angreift. Wegen der Begierde, womit das Salz Feuchtigkeit anzieht, muss dasselbe noch warm in gut verschliessbare Gläser gefüllt werden, und zwar, sobald es trocken ist, denn erhitzt man es, selbst in Porcellan, noch länger, so nimmt es, weil nun nichts mehr verdampft, eine höhere Temperatur an, ein Theil der Säure zersetzt sich und das Salz färbt sich durch Ausscheidung von Kohlenstoff grau.

b) Den Bleizucker haben wir schon bei mehreren Präparaten als eine Verbindung von 1 M.-G. Bleioxyd, 1 M.-G. Essigsäure und 3 M.-G. Wasser kennen gelernt. Kohlensaures Kali fällt daraus das Bleioxyd als kohlensaures, und das Kali tritt an die Essigsäure.



2370 Theile Bleizucker bedürfen also 866 Theile kohlensaures Kali. Nachdem das Bleisalz zersetzt worden ist, bleiben dennoch in der über dem kohlensauren Blei stehenden Flüssigkeit Spuren von Blei aufgelöst. Um dieselben vollständiger abscheiden zu können, engt man die klare Lauge zuvor ziemlich weit ein, und behandelt sie nun erst mit Schwefelwasserstoff, von dem übrigen nur äusserst wenig erforderlich ist. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit übersättigt man, weil sie alkalisch reagirt (das kohlensaure Kali musste beim Präcipitiren im geringen Ueberschuss angewandt werden) vor dem Verdunsten zur Trockne mit reiner Essigsäure.

Das als Nebenprodukt gewonnene kohlensaure Bleioxyd beträgt von 9 Th. Bleizucker 6 Theile.

Prüfung. Das essigsäure Kali bildet ein schneeweisses, atlasglänzendes, schuppig krystallinisches Pulver von schwachem Geruch nach Essigsäure und stechend salzigem, erwärmendem Geschmack.

An der Luft zieht es schnell Feuchtigkeit an und zerfließt. In der Hitze schmilzt es, entbindet mehr oder weniger zersetzte Essigsäure, brenzliches Oel u. s. w. und hinterlässt endlich eine kohlige Masse, welche ein Gemenge von kohlen saurem Kali und Kohle ist. In Wasser wie in Weingeist löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf; die Lösungen müssen neutral reagiren, halten sich jedoch, besonders was die wässrige betrifft, nicht lange, es bildet sich in letzterer eine Schimmelhaut und aus dem essigsauren Kali wird kohlen saures. Diese Umwandlung liesse sich einfach dadurch erklären, dass zu 1 M.-G. Essigsäure 8 M.-G. Sauerstoff (aus der Luft) treten, wodurch 3 M.-G. Wasser und 4 M.-G. Kohlensäure entstehen, von deren letztern 1 M.-G. von dem Kali gebunden wird.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und 8 M.-G. O bilden:

3 M.-G. HO, 3 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$.

Allein, wie schon das gleichzeitig entstehende vegetabilische Gebilde (der Schimmel) beweist, ist der Process nicht so einfach wie es scheint. — Die Verunreinigungen dieses Präparats stützen sich auf diejenigen seiner Bestandtheile, können also folgende seyn: Kohlen saures Kali (wenn die Salzlauge während des Abdampfens keinen Ueberschuss von Säure enthielt), Schwefel saures Kali, Chlorkalium, Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Blei, Kupfer, Zinn, welche resp. durch freie Salzsäure, salpetersauren Baryt, essigsaures Silber, Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, phosphorsaures Ammoniak, Schwefelcyan kalium, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Kaliumeisen cyanür und Goldchlorid erkannt werden (s. die Artikel „Acidum aceticum“ und „Kalium oxydatum“).

Kalium oxydatum carbonicum.

(*Sal tartari. Kohlensaures Kali, Weinstein salz.*)

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

Bereitung. Von diesem Präparate hält man mehrere Sorten vorrätzig, welche sich nach dem verschiedenen Grade von Reinheit von einander unterscheiden, und mit dem Beisatz: *gereinigtes*, *reines* oder *chemischreines* bezeichnet werden.

a) *Des gereinigten* (Kali carbonicum depuratum).
1 Theil rohe Pottasche (ich gebe der ungarischen den

Vorzug) erwärme man in einem eisernen Kessel mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theilen Wasser so lange, bis alle festen Klumpen vollständig aufgeschlossen sind, schöpfe dann das Ganze in einen irdenen Hafen, lasse 2 Tage hindurch an einem kühlen Orte ruhig stehen, filtrire jetzt die klar abgesetzte Lauge durch ein in einen eisernen Tenakel gespanntes, leinenes, mit Druckpapier überlegtes Seihetuch, und bringe zuletzt auch den Bodensatz auf das Filter. Wenn alles Flüssige abgetropft ist, so rauche man, ohne den Inhalt des Seihetuchs weiter auszuwaschen, die klare Lauge in einem blanken eisernen Kessel bis zum Erscheinen einer Salzhaut ab, bringe sie in den Hafen zurück und überlasse sie abermals ein paar Tage lang an einem kühlen Orte der Ruhe. Das ausgeschiedene Salz sammle man auf Leinwand, wasche es ein paar Mal mit wenig kaltem Wasser nach, sämmtliche Lauge aber rauche man in dem blanken eisernen Kessel, gegen das Ende unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel, zur Trockne ab. Das trockne Salz löse man wiederum in der Hälfte seines Gewichts Wasser auf, lasse die Solution absetzen, colire sie nach 2 Tagen von dem Bodensatze ab, welchen man, wenn er beträchtlich ist, mit ein wenig kaltem Wasser nachwäscht, verdunste die Lauge wie oben zur Trockne, zerreiße das Salz noch warm und bewahre es in gutverschlossenen Gläsern auf. Die Ausbeute steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Quantität der in der rohen Pottasche enthaltenen fremdartigen Beimischungen, und wechselt zwischen 60 bis 90 Theilen von 100 Th. Pottasche.

b) *Des reinen.* Einen gusseisernen Hafen fülle man zu $\frac{2}{3}$ seines Inhalts mit gereinigtem Weinstein in Krystallen an, verschliesse ihn, zur Abhaltung von Kohlen und dergl., lose durch Auflegen eines eisernen Deckels, stelle den Hafen in einen gutziehenden Ofen, umgebe ihn mit Kohlen, und erhitze so lange, bis weder Rauch noch Flamme aus dem Gefässe hervorstiegt. Während des Glühens muss die Masse von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel durcheinander gearbeitet werden. Wenn dieselbe durchaus rothglühet und eine von der Oberfläche genommene Probe sich in Wasser, unter Abscheidung von Kohle, ohne Färbung auflöst, so hebe man den Hafen aus dem Feuer, stürze seinen Inhalt in einen eisernen Kessel (was nach einige Minuten langem Stehen des Hafens und nöthigenfalls mit Hülfe des eisernen Spatels leicht und vollständig gelingt), fülle nun den Hafen sogleich wieder mit Weinsteinkrystallen, und fahre wie angegeben unausgesetzt fort, bis aller Weinstein verbrannt ist. Sämmtliche kohlige

Masse stosse man gröblich, koche sie mit der vierfachen Menge destillirten Wassers in einem blanken eisernen Kessel aus, colire durch einen leinenen Spitzbeutel, wiederhole das Auskochen des kohligen Rückstandes noch zweimal mit frischem Wasser, lasse die vereinigten Flüssigkeiten in gläsernen Flaschen absetzen, filtrire sie, rauche sie in dem blanken eisernen Kessel zur Trockne ab, und fülle das Salz, nachdem es zerrieben, noch warm in gut zu verschliessende Gläser. 100 Theile gereinigter Weinstein liefern 34—36 Theile kohlen-saures Kali.

Statt des gereinigten kann man sich auch des rohen Weinstein's bedienen; 100 Theile desselben geben gegen 24 Theile Salz. Jedoch muss ich hiebei bemerken, dass dieses Kali zuweilen (nicht immer) cyanhaltig ist, und in solchem Falle nur da angewandt werden darf, wo es möglich ist, das Cyan zu entfernen, z. B. bei Saturationen.

Früher bediente man sich fast immer eines Zusatzes von Salpeter, um den Weinstein zu verbrennen (zu verpuffen). Dieses Verfahren verdient aber aus mehreren Gründen keine Empfehlung; denn erstens ist es ganz unmöglich, die zur Verpuffung erforderliche Quantität des Salpeters genau zu treffen. War zu wenig davon vorhanden, so bekommt man eine gelbliche oder braune Lösung; und bei einem Ueberschuss desselben erhält man ein mit salpetersaurem oder salpetrigsaurem Kali verunreinigtes Kali. Zweitens wird das kohlen-saure Kali leicht (bei Anwendung des rohen Weinstein's immer) cyanhaltig. Drittens würde, auch bei sonstiger Brauchbarkeit der Methode, das kohlen-saure Kali viel zu kostspielig werden, denn man müsste, um dasselbe nicht von Neuem zu verunreinigen, chemisch reinen Salpeter anwenden.

c) *Des chemisch-reinen.* Mitunter bekommt man aus dem Weinstein ein chemisch-reines kohlen-saures Kali. Ist diess, wie häufig, nicht der Fall, so muss der folgende Weg eingeschlagen werden. Eine beliebige Menge kohlen-saures Kali (wozu das aus der Pottasche bereitete dienen kann, wenn es nicht zu viel salz- und schwefelsaures Kali enthält) löse man in seinem gleichen Gewichté Wasser auf und setze nach und nach so viel Essigsäure hinzu, bis eine entschieden saure Reaction eingetreten ist. Wenn man Essigsäure besitzt, die brenzliche Theile enthält, überhaupt nicht ganz rein ist, so lässt sie sich ohne Nachtheil zu vorstehendem Zwecke benutzen. Aus der sauren Lauge präcipitire man die etwa vorhandene Schwefelsäure durch eine concentrirte Auflösung von essigsauerm Baryt, und filtrire den schwefelsauren Baryt, nachdem er sich vollständig

abgesetzt hat, ab; hierauf fälle man die Salzsäure durch essigsäures Silber (welches man, da es sehr viel Wasser zu seiner Auflösung bedarf, bloss mit Wasser zu einem feinen Brei anreibt), und filtrire das Chlorsilber ebenfalls ab. Von dem Baryt- sowie vom Silbersalze vermeide man einen zu grossen Ueberschuss, denn was man zuviel zusetzt, geht unnütz verloren. Die von beiden Niederschlägen getrennte klare Flüssigkeit rauche man in einer porcellanenen Schaafe zur Trockne ab, trage das Salz löffelweise in einen rothglühenden eisernen Hafen, mit der Vorsicht, nicht eher eine neue Portion zuzusetzen, bis das jedesmal erfolgende Aufblähen grösstentheils nachgelassen hat, glühe zuletzt alles wohl durch, lasse, wenn weder Rauch noch Flamme daraus hervorsteigen, den Hafen ein wenig erkalten und leere ihn aus. Die graue Masse stosse man gröblich, koche sie in einem eisernen Kessel mit destillirtem Wasser aus, und verfare übrigen wie unter b. angegeben worden.

Vorgang. Die rohe Pottasche ist ein, besonders mit schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Kieselerde, dann auch gewöhnlich, jedoch in geringerer Menge, mit Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom, Natron, Phosphorsäure verunreinigtes kohlen-saures Kali, — der mitunter vorkommenden absichtlichen Beimengungen von Sand, Kochsalz u. s. w. nicht zu gedenken. Es finden sich mehrere Sorten davon im Handel, und unter diesen verdient nach meinen Erfahrungen die ungarische wegen ihrer grossen Reinheit den Vorzug; auch die russische ist ziemlich rein und der deutschen jedenfalls vorzuziehen. Beim Behandeln der Pottasche mit ihrem anderthalb- bis zweifachen Gewichte heissen Wassers lösen sich, ausser dem kohlen-sauren Kali, auch das schwefelsaure Kali, Chlorkalium und ein Theil der Kieselerde, sowie das etwa vorhandene Natron und phosphorsaure Alkali auf, während der grössere Theil der Kieselerde (zum Theil an Kali gebunden) nebst den übrigen Verunreinigungen (diese theils als Oxyhydrate, theils als kohlen-saure oder phosphorsaure Verbindungen) zurückbleiben. Jedoch darf in letzterer Beziehung nicht unbemerkt bleiben, dass leise Spuren von Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Chrom, etwa vorhandener Thonerde und Kupfer mit in die Auflösung übergehen, und bei den nachherigen Abdampfungen wohl theilweise aber nicht gänzlich wieder ausgeschieden werden. Die Anwendung des heissen Wassers ist jedenfalls derjenigen des kalten Wassers vorzuziehen, denn die Pottasche wird dadurch leicht und vollständig aufgeschlossen. Durch mehrtägiges Stehen in der Kälte setzen sich die unlöslichen Materien als ein

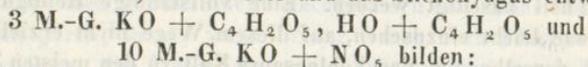
mehr oder weniger grauweißer Schlamm vollkommen zu Boden, und vom schwefelsauren Kali krystallisirt, wenn es in bedeutender Menge vorhanden, ein Theil heraus. Die von diesen Ausscheidungen abfiltrirte Solution enthält aber noch das meiste schwefelsaure Kali, und alles Chlorkalium (nebst Kieselerde u. s. w.). Um diese Salze grösstentheils zu entfernen, wird zur Salzhaut verdunstet und nach abermaliger mehrtägiger Ruhe colirt. Jetzt befindet sich in der Lauge noch etwas schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Kieselerde, die endlich durch Eintrocknen derselben und Auflösen in so wenig als möglich kaltem Wasser wiederum zum Theil beseitigt werden. Eine vollständige Reinigung lässt sich, wie leicht einzusehen, auf diesem Wege nicht erzielen, doch genügt derselbe, um das kohlen saure Kali zu den meisten Zwecken anwendbar zu machen. Zum Abdampfen dürfen keine andern Geschirre, als eiserne (oder silberne) genommen werden, auch vermeide man hölzerne Tenakel, Spatel u. s. w., weil das Salz dieselben angreift und davon gelb wird.

Die beim ersten, zweiten und dritten Koliren erhaltenen Rückstände werden in einen bleiernen Kessel gebracht, mit Wasser übergossen, zur Sättigung des anhängenden kohlen sauren Kalis mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und so auf schwefelsaures Kali benutzt.

b) Des Vorganges beim Glühen des Weinstein (sauren, weinsteinsauren Kalis) ist bereits in dem Artikel „Kalium“ gedacht worden. Eine eigenthümliche Erscheinung bei dieser Operation ist das Auftreten von Ammoniak. Wenn man nemlich die kohlige Masse noch glühend aus dem Tiegel nimmt, so bemerkt man einen starken Geruch nach Ammoniak; die Bestandtheile desselben, Stickstoff und Wasserstoff, liefert offenbar die Luft und die Ursache seiner Bildung ist sicherlich die Kohle, in deren Poren sich die Gase verdichten und vereinigen. Das bei Anwendung des rohen Weinstein häufig sich bildende Cyan rührt von den darin enthaltenen, aus dem Traubensaft niedergeschlagenen stickstoffhaltigen Materien her, deren Stickstoff sich mit einer Portion Kohlenstoff zu Cyan vereinigt, welches nun vom Kali unter Abscheidung des Sauerstoffs, der an eine andere Portion Kohlenstoff geht, gebunden wird. — Die geglühetete Masse, ein Gemenge von kohlen saurem Kali, Kohle und, da selbst der gereinigte Weinstein immer Kalk (auch Spuren von Metallen) enthält, kohlen saurem Kalk, giebt an Wasser das kohlen saure Kali ab, während die übrigen Körper zurückbleiben. Auch Chlorkalium, wenn es im Weinstein vorhanden, geht, nebst leisen Spuren von

kohlensaurem Kalk und Eisen und dem etwa gebildeten Cyankalium mit in die Lösung über.

Wird der Weinstein, mit einer hinreichenden Quantität Salpeter gemengt, erhitzt, so erfolgt eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs der Weinsteinsäure, die verpuffte Masse sieht also nicht schwarz oder grau, sondern weiss aus. Die Weinsteinsäure von 3 M.-G. Weinstein entzieht nemlich der Salpetersäure von 10 M.-G. Salpeter 30 M.-G. Sauerstoff, bildet 12 M.-G. Wasser und 24 M.-G. Kohlensäure, von denen letztern 13 M.-G. an das Kali des Weinsteins und Salpeters gehen, während die übrige Kohlensäure, das Wasser und das Stickoxydgas entweichen.



13 M.-G. KO + CO₂, 11 M.-G. (freie) CO₂, 15 M.-G. HO
und 10 M.-G. NO₂.

7086 Theile Weinstein erfordern also 12670 Theile Salpeter, oder 1 Theil Weinstein 1 $\frac{1}{2}$ Theile Salpeter. Dass man aber, um sicher zu seyn, dass der Weinstein vollkommen verbrennt, einen Ueberschuss von Salpeter, nemlich wenigstens 2 Theile, anwenden muss, und dass aus diesem Grunde das Präparat mit salpetersaurem oder salpetrigsaurem Kali verunreinigt wird, habe ich schon oben gesagt.

c) Sättigt man kohlensaures Kali mit Essigsäure, so entweicht die Kohlensäure und die etwa vorhandene Kieselerde scheidet sich in Flocken aus. Essigsaurer Baryt schlägt aus dieser essigsäuren Kalilösung die Schwefelsäure, und essigsäures Silber die Salzsäure vollkommen nieder; die von beiden Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun: essigsäures Kali, überschüssig zugesetzten essigsäuren Baryt und überschüssig zugesetztes essigsäures Silber. Beim Glühen der trocknen Salzmasse verwandelt sich das essigsäure Kali in kohlensaures, der essigsäure Baryt in kohlensauren und das essigsäure Silber in metallisches Silber, welche alle mit Kohle gemengt zurückbleiben, während die übrigen Zersetzungsprodukte der Essigsäure entweichen. Statt des essigsäuren Baryts und Silbers darf man sich der resp. salpetersauren Salze nicht bedienen, weil der in der Auflösung bleibende Ueberschuss derselben beim Glühen des Salzes die Bildung von Cyan veranlassen würde. Das Glühen selbst darf nicht, wie beim Weinstein, auf die Weise geschehen, dass man alles Salz auf einmal in den Tiegel schüttet, sondern letzteres muss löffelweise und in Pausen eingetragen werden, weil es sehr stark aufschäumt.

Prüfung. Das reine kohlensaure Kali bildet ein schneeweis-

ses krystallinisches Pulver ohne Geruch, von scharfem laugenhaftem Geschmack. An der Luft zieht es leicht Wasser an und zerfließt. In der Weissglühhitze schmilzt es ohne sich zu verändern. In Wasser löst es sich mit der grössten Leichtigkeit und ohne Farbe auf, in Weingeist ist es unlöslich. Sieht die wässrige Lösung auch nach dem Verdünnen trübe aus, so ist Kieselsäure die hauptsächlichste Ursache davon, und der Niederschlag löst sich dann in Aetzkalilauge ziemlich vollständig auf. Einen, wenn schon geringen Antheil an der Trübung können Eisen, kohlensaurer Kalk, Thonerde haben. Aber selbst wenn sich das Salz vollkommen in Wasser löst, kann Kieselerde darin seyn; man stellt in diesem Falle die Prüfung ganz so, wie es bei „Kalium oxydatum“ angegeben, an. Auch wegen Ausmittelung der Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde, Magnesia, des Eisens, Kupfers und Kalkes verweise ich auf jenen Artikel. Mangan, was in der Pottasche nicht selten vorkommt und derselben eine blaugrüne Farbe ertheilt, lässt sich wegen seiner äusserst geringen Menge kaum durch Reagentien nachweisen. Chromoxyd, welches fast immer zugegen ist, entdeckt man nicht auf dem gewöhnlichen analytischen Wege, sondern nur durch ein eigenthümliches Verfahren, nemlich durch mehrtägiges Schütteln der Auflösung mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd, Sammeln des grauen Niederschlags, Behandeln desselben mit sehr verdünnter Salpetersäure, und Glühen des von der Salpetersäure nicht angegriffenen schwarzen Rückstandes mit kohlensaurem Natron; Auflösen der Masse in Wasser, Filtriren, Uebersättigen des (gelben) Filtrats mit Salzsäure, Kochen, Präcipitation mit Aetzkali in der Wärme, Trocknen und Glühen des Niederschlags. Das kohlensaure Silber fällt nemlich aus der Auflösung des kohlensauren Kalis selbst, wenn dasselbe aus dem Weinstein bereitet war: Eisenoxyd, Kalk, Kieselerde, Chlor und Chromoxyd. Die dunkle Farbe verdankt der Niederschlag einer organischen Silberverbindung, welche sich auf Kosten des zum Filtriren gebrauchten Papiers, hineingefallenen Staubes u. s. w. gebildet hat. Durch verdünnte Salpetersäure wird das beigemengte kohlensaure Silber, eine Spur Eisen und Kalk hinweggenommen. Durch Glühen des Rückstandes mit Soda verwandelt sich das Chromoxyd auf Kosten des Sauerstoffs der Luft in Chromsäure, welche sich mit Natron vereinigt; ein anderer Theil Soda bildet mit der Kieselerde kieselsaures Natron, noch ein anderer mit dem etwa vorhandenen Chlorsilber: Chlor-natrium und metallisches Silber. Wasser zieht aus der geglühten Masse: vorzüglich chromsaures Natron, kieselsaures Natron und

etwaiges Chlornatrium. Durch Uebersättigen mit Salzsäure fällt die Kieselsäure heraus, das Filtrat aber nimmt in der Kochhitze eine grüne Farbe an, indem die Chromsäure unter Entwicklung von Chlor in Chromoxyd (oder vielmehr in Chromchlorid) verwandelt wird.

2 M.-G. $\text{NaO} + \text{CrO}_3$ und 8 M.-G. HCl bilden:
2 M.-G. NaCl , 1 M.-G. Cr_2Cl_3 , 3 M.-G. Cl und 8 M.-G. HO .

Atzkali fällt aus dieser Flüssigkeit das Chromoxyd. Die Ausmittelung des Chroms im kohlensauren Kali hat indessen nur einen wissenschaftlichen Werth, denn man bedarf wenigstens eines halben Pfundes Salz, um unzweideutige Anzeigen davon zu bekommen; sie führt aber zu gleicher Zeit zu der Entdeckung des Kalks, Eisenoxyds und der Kieselerde, von welchen nach meinen Erfahrungen kein kohlensaures Kali absolut frei ist*). — In neuester Zeit ist man auf einen Gehalt von kohlensaurem Natron im kohlensauren Kali aufmerksam geworden, welcher theils zufällig, theils absichtlich seyn kann. Um diese Beimengung zu entdecken, sättigt man das Alkali genau mit Essigsäure, erwärmt zur vollkommenen Verjagung der Kohlensäure, concentrirt nöthigenfalls die Flüssigkeit und setzt eine Auflösung von neutralem antimonsaurem Kali hinzu. Es entsteht dadurch bei Gegenwart von Natron ein weisser körniger Niederschlag von antimonsaurem Natron, während das reine essigsäure Kali keine Trübung erleidet. Um das zu diesem Behufe nöthige antimonsaure Kali zu bereiten, glühe man ein inniges Gemenge von 1 Theil Kalihydrat und 3 Theilen Antimonsäurehydrat in einem silbernen Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang, ziehe die Masse mit Wasser aus und filtrire. —

Um den Werth der käuflichen Pottasche, d. h. ihren Gehalt

*) Einmal ist mir Pottasche vorgekommen, welche so beträchtlich viel Eisen aufgelöst enthielt, dass sie auf die gewöhnliche Weise gar nicht davon befreit werden konnte und daher auf schwefelsaures Kali verarbeitet werden musste. Das Eisen befand sich darin als Oxydul; an der Luft färbte sie sich allmählig gelbbraun, und liess dann beim Auflösen einen grossen Theil Eisen als Oxydhydrat zurück. Wenn man die von diesem Niederschlage befreiete Solution zur Trockne verdunstete, so erhielt man ein schwach grünlich gelbes Salz, welches an der Luft abermals eine gelblich-braune Farbe annahm u. s. f. Durch Schwefelkalium konnte nur immer ein Theil des Eisens ausgefällt werden. Salpetersäure, sowie Cyanverbindungen enthielt diese Pottasche nicht. Die ganze Erscheinung ist in der That höchst auffallend und merkwürdig.

an reinem kohlen saurem Kali schnell zu erfahren, kann man sich der folgenden leichten und bequemen Methode bedienen. 100 Gran Pottasche löse man in der dreifachen Menge Wasser durch Kochen auf, filtrire die Solution in eine geräumige porcellanene Schaaale, wasche das Filtrum vollständig aus, erhitze die vereinigten Flüssigkeiten, nach Zusatz von 1 — 2 Tropfen Lakmustinctur, zum gelinden Sieden, und setze so lange eine Auflösung von 109 Gran reiner Weinsteinsäure in 391 Gran Wasser hinzu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit constant violett bleibt. Nun wiege man die nicht verbrauchte Weinsteinsäurelösung, wodurch man die Menge der verbrauchten erfährt, und dividire letztere durch 5; der Quotient giebt die Procente des reinen kohlen sauren Kalis in der Pottasche an. Z. B. man habe von den 500 Gr. Weinsteinsäurelösung 400 Gr. zur Sättigung bedurft, so enthält die Pottasche $400 : 5 = 80$ Procent kohlen saures Kali, denn

$$500 : 400 = 100 : 80.$$

Die Lakmustinctur hat den Zweck, den Sättigungspunkt genau erkennen zu lassen.

Kalium oxydatum bicarbonicum.

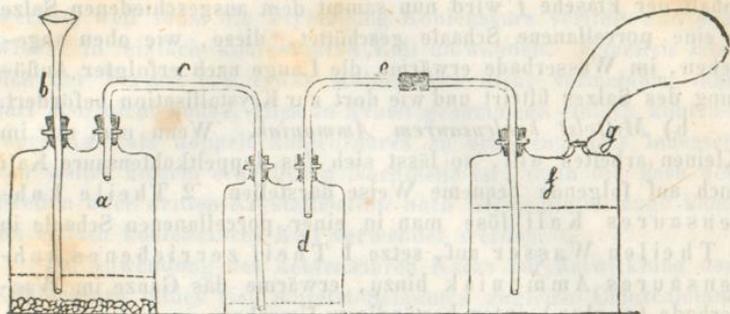
(*Kali carbonicum acidulum. Doppelt kohlen saures Kali.*)

Formel: $(\text{KO} + \text{CO}_2) + (\text{HO} + \text{CO}_2).$

Bereitung. a) *Mittelst freier Kohlensäure.* Hat man Gelegenheit, die aus in geistiger Gährung befindlichen Flüssigkeiten (in Bier- oder Weinkellern) entwickelte Kohlensäure zu benutzen, so vertheile man eine beliebige Menge kohlen saures Kali (gereinigte Pottasche) auf recht flache porcellanene Schüsseln etwa $\frac{1}{3}$ Zoll hoch, benetze dasselbe mit so viel Wasser, dass es davon ganz durchdrungen ist, ohne zu fliesen, und stelle die Schüsseln in die Nähe der Fässer, aus denen die Kohlensäure emporsteigt. Von Zeit zu Zeit (alle paar Tage) rühre man die Masse um; nach etwa 14 Tagen nehme man eine Probe davon, verdünne sie mit Wasser, filtrire und setze eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu. Erfolgt dadurch eine Trübung, so muss man das Salz noch in der Kohlensäure-Atmosphäre stehen lassen, bleibt aber alles klar, so leere man die Schüsseln in eine tarirte porcellanene Abdampfschaaale aus, setze so viel destillirtes Wasser hinzu, dass dasselbe das Doppelte des in Ar-

beit genommenen kohlensauren Kalis beträgt, und erwärme die Schaafe im Wasserbade. Die Hitze des letztern darf nicht über 60° C. gehen, und damit man hierüber in Sicherheit ist, so stelle man einen Thermometer in das Wasser. Wenn sich das Salz vollständig aufgelöst hat, so filtrire man sogleich und stelle die Lauge einige Tage hindurch an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit angeschossenen Krystalle befreie man von der Mutterlauge, verdunste letztere im Wasserbade zur Hälfte, lasse abermals krystallisiren und wiederhole das Abrauchen noch einmal. Die jetzt noch vorhandene Lauge wird zur Trockne verdunstet und als einfach kohlensaures Kali benutzt. Sämmtliche Krystalle lasse man auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft trocknen und bewahre sie an einem kühlen Orte auf. Sie werden ebensoviel oder etwas mehr betragen, als das in Arbeit genommene kohlensaure Kali wog.

Ist man genöthigt, sich die Kohlensäure selbst zu bereiten, so verfähre man wie folgt. In eine gläserne, mit zwei Oeffnungen versehene (sogenannte Woulffsche) Flasche schütte man 1 Theil kohlensaures Kali und 3 Theile Wasser, ferner in eine andere zweihalsige Flasche 1 Theil kohlensauren Kalk in ganzen Stücken (Kalkspath) und 1 Theil Wasser, füge in den einen Hals der letztern Flasche mittelst eines Korkstöpsels eine oben trichterförmig erweiterte Glasröhre so ein, dass sie bis fast auf den Boden der Flasche reicht, und in den andern Hals eine Gasentwicklungsröhre, deren äusseres Ende so tief in den einen Tubus einer dritten (kleinern) Woulffschen Flasche, worin sich 1 Zoll hoch Wasser befindet, reicht, dass ihre Mündung in das Wasser taucht. In den andern Tubus dieser kleinern Flasche kittle man eine zweite etwas weite Gasentwicklungsröhre, welche mit ihrem längern Schenkel ein paar Zoll tief in die kohlensaure Kalilösung der ersterwähnten Flasche reicht. Die erste Röhre (welche aus der Gasentwicklungsflasche führt) kann von Blei, die zweite aber muss von Glas, etwa in der Mitte durchschnitten und hier durch einen Streifen Kaoutschuk verbunden seyn, damit sie einige Beweglichkeit darbietet. Zur Verdeutlichung des Gesagten dient der nachstehende Holzschnitt.



a ist die Gasentwicklungsflasche mit dem kohlensauren Kalke, *b* die Trichterröhre, *c* die bleierne Röhre, *d* die Waschflasche, *e* die gläserne Röhre, *f* die Flasche mit der Kalilösung. Nachdem alle Oeffnungen, bis auf den Tubus *g*, sorgfältig verschlossen sind, giesse man durch den Trichter *b* eine Portion gemeine Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, und fahre, wenn das Brausen grösstentheils aufgehört hat, mit dem Nachgiessen der Säure fort; die Flasche *f* wird von Zeit zu Zeit umgeschwenkt. Gleich im Anfange, wenn die Gasentwicklung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gedauert hat, binde man eine feuchte und durch Zusammendrehen luftleer gemachte Kalbsblase luftdicht über den Tubus *g*. Die Blase wird durch die nachströmende, nun jedes Auswegs beraubte Kohlensäure sogleich anschwellen, aber nach und nach wieder zusammensinken, wenn die Entbindung des Gases aus der Flasche *a* nachlässt. Durch neuen Zusatz von Säure zu dem Kalke schwillt sie wieder an, entleert sich nach und nach wieder und dieses Spiel dauert so lange, bis die alkalische Lauge vollständig mit Kohlensäure gesättigt ist; sie bleibt dann angeschwollen und aus der Trichterröhre fängt die Flüssigkeit der Flasche *a* an emporzusteigen. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn der kohlensaure Kalk aufgelöst und ohngefähr 3 Theile Säure verbraucht worden sind. Die Operation darf nicht übereilt, daher die Entwicklung der Kohlensäure nicht durch Wärme unterstützt werden. In Folge der Absorption der Kohlensäure erwärmt sich nach und nach der Inhalt der Flasche *f*; was aber nicht durch künstliche Abkühlung verhindert werden muss, denn die Wärme befördert zugleich die Bildung des doppelkohlensauren Kalis. Sollte nach mehrstündiger Ruhe des Apparates die Blase ganz wieder zusammen gesunken seyn, so muss in die Flasche *a* noch etwas kohlensaurer Kalk gegeben und abermals Kohlensäure entwickelt werden, was man aber selten nöthig haben wird. Der

Inhalt der Flasche *f* wird nun sammt dem ausgeschiedenen Salze in eine porcellanene Schaafe geschüttet, diese, wie oben angegeben, im Wasserbade erwärmt, die Lauge nach erfolgter Auflösung des Salzes filtrirt und wie dort zur Krystallisation befördert.

b) *Mitteltst kohlensaurem Ammoniak.* Wenn man nur im Kleinen arbeiten will, so lässt sich das doppeltkohlen-saure Kali auch auf folgende bequeme Weise darstellen. 2 Theile kohlen-saures Kali löse man in einer porcellanenen Schaafe in 6 Theilen Wasser auf, setze 1 Theil zerriebenes kohlen-saures Ammoniak hinzu, erwärme das Ganze im Wasserbade (s. oben) unter beständigem Umrühren so lange, bis sich kein ammoniakalischer Geruch mehr entwickelt und filtrire. Die klare Lauge lasse man an einem kühlen Ort anschies-sen, und wiederhole das Verdunsten zur Krystallisation noch ein- oder zweimal. Die letzte Mutterlauge verdunste man zur Trockne und verwende diesen Rückstand als einfach kohlen-saures Kali.

Vorgang. a) Das einfach kohlen-saure Kali ist fähig, noch 1 ganzes M.-G. Kohlensäure aufzunehmen und sich damit zu einem leicht krystallisirbaren Salze zu verbinden. Die im Kali etwa vorhandene Kieselsäure wird dadurch ausgeschieden und unlöslich gemacht. Die Kohlensäure, welche man zu diesem Zweck aus in geistiger Gährung befindlichen Flüssigkeiten anwendet, entsteht durch das Zerfallen des Zuckers in diese Säure und in Alkohol bei Gegenwart eines Ferments.

1 M.-G. $C_{12} H_{12} O_{12}$ (wasserfreier Traubenzucker) bildet:

2 M.-G. $C_4 H_6 O_2$ und 4 M.-G. CO_2 .

Das Befechten des Salzes hat den Vortheil, dass die Kohlensäure schneller absorbirt wird. Die Prüfung des einige Zeit der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt gewesenen Salzes mittelst schwefelsaurer Magnesia geschieht, um zu erfahren, ob noch viel einfach kohlen-saures Kali vorhanden ist, in welchem Falle ein Niederschlag von kohlen-saurer Magnesia entstehen würde, während das doppelt kohlen-saure Kali von der schwefelsauren Magnesia wohl zersetzt (es bildet sich doppelt kohlen-saure Magnesia und schwefelsaures Kali), aber (in der Kälte) nicht getrübt wird. Diese Probe ist zwar nicht sehr genau, weil auch ein eine geringe Menge einfach kohlen-saures Kali enthaltendes doppelt kohlen-saures Kali durch schwefelsaure Magnesia keine Trübung erleidet, genügt aber für den vorliegenden Zweck. Das Erwärmen des Salzes mit dem Wasser, um eine vollständige und gesättigte Auflösung zu erzielen, darf nur bis zu der angegebenen Temperatur, und nicht höher, am allerwenigsten bis zum Kochen, gesteigert

werden, weil sonst die Verbindung Kohlensäure verliert und sich wieder in einfach kohlensaures Kali umwandelt. Gänzlich lässt sich der Verlust von etwas Kohlensäure nicht vermeiden, man darf also nicht hoffen, alles in Arbeit genommene einfach kohlensaure Kali als doppelt kohlensaures zu erhalten, was indessen von weiter keinem erheblichen Nachtheile ist, denn die nach der zweiten oder dritten Krystallisation noch übrige Mutterlauge kann als einfach kohlensaures Kali verwendet werden.

Bei Anwendung des kohlensauren Kalks zur Entwicklung der Kohlensäure bildet sich mittelst Salzsäure zugleich Chlorcalcium und Wasser, welche im Entwicklungsgefäße bleiben.

1 M.-G. $\text{CaO} + \text{CO}_2$ und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. CaCl , 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 .

628 Theile kohlensaurer Kalk bedürfen also 454 Theile wasserfreie oder 1750 Theile wasserhaltige (26 procentige) Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Das aufsteigende Gas reisst stets Spuren von salzsaurem Kalk mit sich; damit aber die Kaliflüssigkeit nicht damit verunreinigt wird, ist die Waschflasche *d* angebracht, aus welcher nun erst das gereinigte Gas weiter gelangt. Damit die Zerlegung des kohlensauren Kalks nicht zu stürmisch erfolge, bediene man sich ganzer Stücke. Die verdünnte Schwefelsäure kann nicht, statt der Salzsäure, mit gleich günstigem Erfolge angewandt werden, weil sich dann schwerlöslicher Gyps bildet, welcher den noch nicht zerlegten kohlensauren Kalk inkrustirt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Das aus 628 Th. kohlensaurem Kalk entwickelte Kohlensäuregas ist im Stande, 866 Theile kohlensaures Kali in doppelt kohlensaures zu verwandeln, denn

1 M.-G. CO_2 , 1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $(\text{KO} + \text{CO}_2) + (\text{HO} + \text{CO}_2)$.

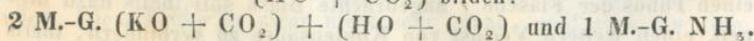
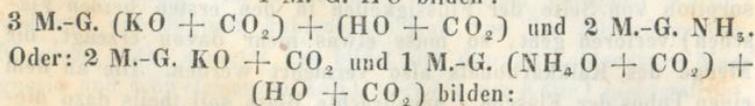
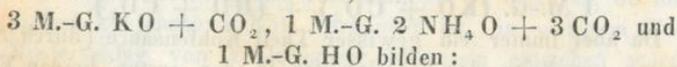
Da aber immer ein gewisser Theil Kohlensäure (durch Absorption von Seite der Flüssigkeiten in den ersten beiden Flaschen) verloren geht, so muss etwas mehr davon erzeugt, die Menge des Kalkkarbonats also vermehrt werden. Die an dem einen Tubus der Flasche *f* angebrachte Blase soll theils dazu dienen, einen weitem Verlust von Kohlensäure zu verhindern, theils anzeigen, wann die Kalilösung mit Kohlensäure gesättigt ist, in welchem Falle, bei fernerm Nachströmen des Gases, über derselben eine Atmosphäre von Kohlensäure entsteht, die die Blase in Spannung erhält. Die Blase darf man desshalb nicht gleich im Anfange anfügen, weil der Apparat atmosphärische Luft enthält, die erst durch Kohlensäure ausgetrieben und ersetzt werden muss;

bobachtet man diese Vorsicht nicht, so ist die Blase wohl im Stande, ein Entweichen von Kohlensäure zu verhindern, allein sie wird dann stets in Spannung bleiben, mithin den Sättigungspunkt der Kalilösung nicht anzeigen. Ein anderer Uebelstand des sofortigen Anfügens der Blase besteht darin, dass durch die beständig nachströmende Kohlensäure die in der Flasche *f* zusammengedrückte atmosphärische Luft nach und nach theilweise in die zweite und erste Flasche zurückgedrängt, und aus letzterer, schon wenn die Operation noch lange nicht beendigt ist, Flüssigkeit durch die Trichterröhre getrieben wird. Die übrige Manipulation ergibt sich aus dem früher Gesagten.

Bedient man sich, wie es hier recht gut angeht, des kohlen-sauren Kalis aus der Pottasche, so bildet sich beim Einstreichen der Kohlensäure zuerst eine flockige Trübung von Kieselerde (welche von der Kohlensäure verdrängt wird), und erst später erfolgt (wegen Mangel an hinreichendem Wasser) eine krystallinische Ausscheidung von doppelt kohlen-saurem Kali. Damit sich durch das Herauskristallisiren des Salzes die Glasröhre nicht verstopft, muss dieselbe etwas weit gewählt werden. Die dem Pottaschenkali anhängenden fremden Salze (salz- und schwefelsaures Kali) bleiben, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden sind, vollständig in der letzten Mutterlauge.

Die in der Entwicklungsflasche befindliche Flüssigkeit kann auf salzsauren Kalk benutzt werden.

b) Das kohlen-saure Ammoniak giebt in der Wärme seine Säure an das einfach kohlen-saure Kali, bildet doppelt kohlen-saures Kali, und das Ammoniak entweicht. Es ist hier ganz gleichgültig, ob man sich des anderthalbfachen oder des zweifachen kohlen-sauren Ammoniaks bedient, denn



2598 Theile kohlen-saures Kali erfordern also 1478 Theile anderthalb-kohlen-saures Ammoniak, oder 1732 Theile des erstern 989 Theile zweifach-kohlen-saures, mithin immerhin 2 Theile kohlen-saures Kali beinahe 1 Theil von einem der Ammoniak-salze. Auch hier schlägt sich aus kieselerdehaltigem Kali die Kieselerde nieder. Das Auffangen (und Wiederbenutzen) des entweichenden

Ammoniaks ist hier nicht wohl auszuführen, weil die Flüssigkeit beständig umgerührt werden muss.

Prüfung. Das doppelt kohlensaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, wasserhellen, schief rhombischen Säulen oder Tafeln, ist geruchlos und von milde salzigem, hintennach schwach laugenhaftem Geschmack. In der Hitze verliert es, ohne zu schmelzen, die Hälfte seiner Kohlensäure und sein Wasser, und hinterlässt einfach kohlensaures Kali. Kaltes Wasser löst von dem Salze $\frac{1}{4}$, heisses dagegen schon sein gleiches Gewicht auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch, wird aber bei längerem Verweilen in der Hitze immer alkalischer, weil sich nach und nach einfach kohlensaures Kali bildet. Weingeist nimmt nur Spuren des Salzes auf. Wird es an der Luft feucht, so enthält es einfach kohlensaures Kali; in diesem Falle entsteht in der Auflösung durch schwefelsaure Magnesia eine Trübung, jedoch ist diese Probe, wie schon oben angegeben, nicht sehr genau, weil geringe Antheile einfach kohlensaures Kali im doppelt kohlensauren dadurch nicht angezeigt werden. Besser eignet sich dazu eine Solution des Quecksilberchlorids, welches im doppeltkohlensauren Kali einen weissen Niederschlag von doppeltkohlensaurem Quecksilberoxyd hervorbringt, der sich aber nach kurzer Zeit unter Entbindung von Kohlensäure in braunrothes basisch-kohlensaures Salz zersetzt. Enthält dagegen das Präparat einfach kohlensaures Kali, so entsteht gleich im Anfange ein gefärbter, gelblicher bis bräunlicher, Niederschlag. Andere Verunreinigungen, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Metalle, sind wie bei „Kali causticum“ zu ermitteln.

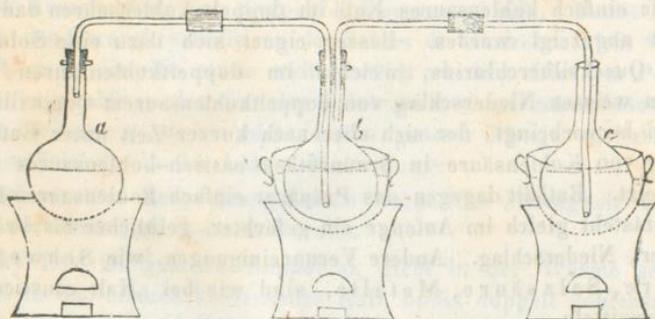
Kalium oxydatum chloricum.

(*Kali muriaticum oxygenatum. Chlorsaures Kali, oxydirtsalzsaures Kali.*)

Formel: $\text{KO} + \text{ClO}_5$.

Bereitung. 3 Theile kohlensaures Kali (aus der Pottasche) löse man in 20 Theilen Wasser auf, reibe mit dieser Auflösung 8 Th. Kalkhydrat recht innig zusammen, bis alle Klumpen verschwunden und ein gleichförmiger Brei entstanden ist, und schütte denselben in einen Glaskolben, welcher zu $\frac{3}{4}$ davon angefüllt wird. Den Kolben verschliesse man mit einem

Korkstöpsel, in welchen 2 Löcher gebohrt sind, eins zur Aufnahme der zum Einleiten des Chlors bestimmten Glasröhre, die beinahe bis auf den Boden des Kolbens reichen muss, das andere zur Einfügung einer Glasröhre, welche wie dort in einen zweiten, ebenso wie jener mit einem Brei aus 3 Th. kohlensaurem Kali, 20 Th. Wasser und 8 Th. Kalkhydrat anzufüllenden Kolben mündet. Die Glasröhren dürfen nicht zu eng seyn, nicht unter $\frac{1}{8}$ Zoll im Durchmesser halten und müssen aus 2 Stücken bestehen, welche durch Caoutchuk-Streifen verbunden sind, damit sie einige Beweglichkeit darbieten und beim Umschütteln der Kolben nicht abbrechen. Beide Kolben werden auf einem Strohkranze ins Wasserbad gestellt. Die Entwicklung des Chlors geschieht ebenfalls in einem Kolben aus einer Mischung von 1 Theil Braunstein, 1 Theil Wasser und 3 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Der ganze Apparat bietet folgende Ansicht dar.



Alle Oeffnungen werden sorgfältig mit Kitt und Blase verschlossen; bis auf die des Kolbens *c*, welche man nur mit einer Blase locker umgiebt. Sobald das Chlor anfängt sich zu entbinden (was durch untergelegtes Kohlenfeuer befördert werden muss), erwärme man auch die Wasserbäder, worin die Kolben *b* und *c* stehen, so dass das Wasser fast zum Sieden kommt; später bedürfen diese Kolben fast gar keiner künstlichen Erwärmung mehr, weil sich ihr Inhalt durch die Absorption des Chlors nach und nach von selbst erwärmt. Die Kolben müssen von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Das Hineinleiten von Chlor wird so lange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens *b* sein milchiges Ansehn ganz oder beinahe ganz verloren hat, bis zu welchem Zeitpunkt man auf 3 Theile kohlensaures Kali und 8 Theile Kalkhydrat (für je einen Kolben verstanden, also im Ganzen auf 6 Th. kohlensaures Kali und 16 Theile Kalkhydrat) 50 Theile

Braunstein und 150 Theile Salzsäure verbraucht haben wird. Nun nehme man den Apparat, noch ehe er erkaltet ist (um ein Zurücksteigen zu verhindern) aus einander, setze den Kolben *c* an die Stelle des Kolbens *b*, beschiebe einen neuen Kolben mit dem aus kohlen-saurem Kali, Kalk und Wasser bestehenden Brei, placire ihn da, wo der Kolben *c* stand, leite neuerdings so lange Chlor hinein, bis der Inhalt des erstern wiederum gesättigt ist, und fahre in dieser Weise fort, bis man die gewünschte Menge chlo-saures Kali bereitet hat. Mag nun eine solche zweite, dritte u. s. w. Operation vorgenommen werden oder nicht, so hat diess auf die fernere Behandlung weiter keinen Einfluss. Den Kolben *c* nemlich, in welchem sich der halb mit Chlor gesättigte Brei befindet, stelle man bei Seite, den Kolben *b* aber erhitze man im Wasserbade so lange, bis sich kein Geruch nach Chlor mehr daraus entwickelt, verdünne darauf erforderlichen Falles seinen Inhalt mit so viel Wasser, dass das Ganze 36 Theile wiegt, erhitze abermals und filtrire, wenn alles Salz aufgelöst worden ist. Die nach eintägigem Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der Mutterlauge und verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle. Sollte nach dem zweiten oder dritten Verdunsten die Lauge ganz zu einer Salzmasse erstarren, so übergiesse man sie mit wenig Wasser, worin sich der mit angeschossene salzsaure Kalk bald vollständig auflösen wird, während das noch vorhandene chlo-saure Kali grösstentheils zurückbleibt. Sämmtliches chlo-saure Kali muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt von 3 Th. kohlen-saurem Kali und 8 Th. Kalkhydrat 4 bis 4½ Theile.

Ist man im Besitze von Chlo-kalium (welches so häufig bei chemischen Arbeiten als Nebenprodukt gewonnen wird), so bediene man sich desselben statt des kohlen-sauren Kalis, mit der einzigen Abänderung, dass auf 3 Theile Chlo-kalium und 20 Th. Wasser 9 Th. Kalkhydrat kommen. Ich würde selbst rathen, bei Mangel an Chlo-kalium, die oben vorgeschriebene Menge kohlen-saures Kali zuvor mit roher Salzsäure zu sättigen, und diese Lauge (unter Berücksichtigung des darin enthaltenen Wassers) als Chlo-kalium anzuwenden.

Vorgang. Wenn Chlor in trocknes Kalkhydrat oder in Kalkbrei geleitet wird, so bildet sich anfänglich immer eine bleichende Verbindung (der sogenannte Chlo-kalk), indem der Sauerstoff von 1 M.-G. Kalk an 1 M.-G. Chlor tritt und unterchlorige Säure bildet, welche sich mit 1 M.-G. Kalk zu unterchlorigsaurem Kalk (dem wirksamen [bleichenden] Bestandtheile des Chlo-kalks) vereinigt;

ein zweites Mischungsgewicht Chlor geht an den seines Sauerstoffs beraubten Kalk und stellt das Chlorcalcium dar.

2 M.-G. CaO und 2 M.-G. Cl bilden:

1 M.-G. CaO + ClO und 1 M.-G. CaCl.

Ein grosser Theil Kalk bleibt aber noch unverändert und bildet einen Gemengtheil des käuflichen Chlorkalks. Leitet man mehr Chlor hinzu, so wird zwar dieser freie Kalk auch in die bleichende Verbindung übergeführt, allein gleichzeitig geht mit der schon erzeugten eine anderweitige Veränderung vor, welcher zuletzt der ganze Kalk unterliegt. Das bereits erzeugte Chlorcalcium bleibt dabei indifferent, der unterchlorigsaure Kalk aber zerlegt sich dergestalt, dass aus 6 M.-G. desselben 5 M.-G. Chlorcalcium und 1 M.-G. chlorsauren Kalk entstehen.

6 M.-G. CaO + ClO bilden:

5 M.-G. CaCl und 1 M.-G. CaO + ClO₅,

so dass also 12 M.-G. Kalk und 12 M.-G. Chlor als Endresultat 10 M.-G. Chlorcalcium und 2 M.-G. chlorsauren Kalk liefern.

12 M.-G. CaO und 12 M.-G. Cl bilden:

10 M.-G. CaCl und 2 M.-G. CaO + ClO₅.

Kali (oder Natron) verhält sich wie Kalk, und ersetzt man 2 M.-G. Kalk durch 2 M.-G. Kali, so bilden sich, statt 2 M.-G. chlorsauren Kalk, 2 M.-G. chlorsaures Kali; letzteres, und nicht Chlorkalium, aus dem Grunde, weil es in Wasser schwerer auflöslich ist, als der chlorsaure Kalk. Wendet man, wie hier, statt reinem Kali kohlen-saures an, so erzeugt sich anfänglich kohlen-saurer Kalk, dieser wird aber weiterhin durch das Chlor wieder zerlegt und die Kohlensäure ausgetrieben. Früher wurde zur Darstellung des chlorsauren Kalis kein Kalk, sondern bloss kohlen-saures Kali genommen, was das Präparat sehr vertheuerte, denn man erhielt dabei $\frac{5}{6}$ des Kalis als Chlorkalium wieder, welches wenig Werth hat. Jetzt, wo der Kalk den Sauerstoff für die Chlorsäure liefern muss, kommt dasselbe weit billiger zu stehen, am billigsten aber unter gleichzeitiger Zuziehung des Chlorkaliums (statt des kohlen-sauren Kalis), wenn dasselbe als Nebenprodukt (z. B. bei der Bereitung der Weinstein-säure) gewonnen war; man bedarf aber auf 2 M.-G. desselben 12 M.-G. Kalk, denn

2 M.-G. KCl und 12 M.-G. CaO bilden:

12 M.-G. CaCl und 2 M.-G. KO + ClO₅.

5568 Theile Kalkhydrat erfordern demnach 1864 Th. Chlorkalium, oder 10 M.-G. = 4640 Th. Kalkhydrat 1732 Th. kohlen-saures Kali. Um das Kali in chlorsaures und den Kalk in

Chlorcalcium zu verwandeln, sind 12 M.-G. = 5304 Th. Chlor nöthig und diese entsprechen 5448 Th. wasserfreier Salzsäure oder 21000 Theilen Säure von 1,130 spec. Gew. Aus dem Artikel „Chlorum aquosum“ ist aber ersichtlich, dass beim Behandeln der Salzsäure mit Braunstein nur die Hälfte ihres Chlors frei entweicht, während die andere Hälfte an das Mangan tritt; folglich muss die Quantität der Salzsäure verdoppelt werden. Allein selbst 42,000 Theile Salzsäure sind, wie die Erfahrung lehrt, nicht im Stande, 2 M.-G. Kali und 10 M.-G. Kalk vollständig in chlorsaures Kali und Chlorealcium zu verwandeln, weil immer eine Portion Chlor, ohne von den Basen gebunden zu seyn, entweicht, was sich nicht verhindern lässt. Aus diesem Grunde wurde oben weit mehr Salzsäure und Braunstein vorgeschrieben, als die Rechnung verlangt. Um nun das aus dem (ersten) Kalkbrei entweichende Chlor nicht ganz zu verlieren, wird noch ein zweiter Kolben (c) angefügt; etwas Chlor entweicht zwar auch aus diesem, indessen möchte ich nicht anrathen, noch mehr Kolben anzubringen, weil der Apparat dadurch zu unbequem wird. Im Anfange erfolgt die Absorption des Chlors so vollständig, dass man selbst ganz in der Nähe des Apparates nicht den mindesten Geruch nach Chlor bemerkt; erst in der zweiten Hälfte der Arbeit erscheint der leere Raum in dem Kolben b grünlich gelb und von jetzt an geht auch Gas in den Kolben c. Ein bedeutendes Beförderungsmittel der Absorption des Chlors und somit der ganzen Arbeit besteht in dem Erwärmen des Kalkbreies; unterlässt man diess, so bedarf man wenigstens noch einmal so viel Chlormischung, verliert also an Zeit und Material. Ferner dürfen auf 8 Th. Kalk nicht mehr als 24 Th. Wasser genommen werden, denn je concentrirter derselbe dem Chlor dargeboten wird, um so schneller zerlegt er sich. Damit sich nun theils durch die breiige Masse, theils später durch das sich ausscheidende Salz die Glasröhren nicht verstopfen, wähle man solche, die wenigstens $\frac{1}{2}$ Zoll innern Durchmesser haben. Wenn das Hineinleiten des Chlors einige Zeit gedauert hat, färbt sich der Kalkbrei rosenroth, was von mit übergerissenem Chlormangan herrührt. Allmählig wird der Kalkbrei immer dünner, bis er (bei der vorgeschriebenen Quantität Salzsäure und Braunstein) zuletzt fast ganz verschwindet und an seiner Stelle ein Theil des gebildeten chlorsauren Kalis beim Erkalten niederfällt. Das nun folgende Erhitzen im offenen Kolben hat zum Zweck, das freie (überschüssige) Chlor zu entfernen und das Chlormangan zu zersetzen, welches letztere vermöge des noch vorhandenen freien

Kalks und des Zutritts der Luft möglich wird; die Flüssigkeit entfärbt sich dabei und Manganoxyd fällt nieder.

2 M.-G. MnCl , 2 M.-G. CaO und 1 M.-G. O bilden:
2 M.-G. CaCl und 1 M.-G. Mn_2O_3 .

Die bei der Krystallisation des chlorsauren Kalis abfallende Mutterlauge kann zur Trockne gebracht, geglüht und als roher salzsaurer Kalk verwendet werden.

Prüfung. Das reine chlorsaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, wasserhellen, perlmutterglänzenden, schieferhombischen Tafeln, ist geruchlos und besitzt einen kühlenden, unangenehmen Geschmack. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Sauerstoffgas und verwandelt sich endlich in Chlorkalium.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{ClO}_5$ bildet:
1 M.-G. KCl und 6 M.-G. O .

(Das Nähere über diese Zersetzung ist in dem Artikel „Kali superchloricum“ angeführt). Mit brennbaren Körpern z. B. Kohle, Schwefel, zusammengerieben, verursacht es Detonationen, die selbst bei geringen Quantitäten höchst gefährlich werden können; der Sauerstoff ist nemlich in diesem Salze nicht sehr fest gebunden, und trennt sich, wenn er Gelegenheit hat anderweitige Verbindungen einzugehen, schon bei gewöhnlicher Temperatur davon. Mit Schwefel entsteht dann Schwefelsäure, welche an das Kali tritt, während Chlor und der übrige Sauerstoff entweichen.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{ClO}_5$ und 1 M.-G. S bilden:
1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. Cl und 2 M.-G. O .

Mit Kohle entsteht Kohlensäure, welche fortgeht und Chlorkalium bleibt zurück:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{ClO}_5$ und 3 M.-G. C bilden:
1 M.-G. KCl und 3 M.-G. CO_2 .

Der heftige Knall wird dadurch erzeugt, dass der in Freiheit gesetzte Sauerstoff die umgebende Luft verdrängt, welche sich aber, nach der unmittelbar darauf folgenden Condensation des Sauerstoffs (d. h. Verbindung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper), sogleich wieder in den vorher eingenommenen Raum stürzt. — Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 16 Theilen, in der Kochhitze in 2 Theilen Wasser auf; Weingeist von 80° löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{10}$, in der Wärme aber weit mehr auf; die Auflösungen reagieren neutral. Am gewöhnlichsten ist das Salz mit Chlorkalium verunreinigt; salpetersaures Silber erzeugt alsdann den bekannten Niederschlag von Chlorsilber. Wird es an der Luft feucht, so hängt ihm Chlorcalcium an, was noch bestimmter durch oxalsaures

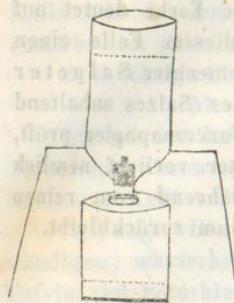
Ammoniak zu entdecken ist. Eine gelbliche Farbe deutet auf Eisen, und Kaliumeisencyanür bringt in diesem Falle einen blauen Niederschlag hervor (s. S. 10). Beigemengter Salpeter lässt sich erkennen, wenn man eine Probe des Salzes anhaltend glüht, hierauf in Wasser auflöst und mit Curcumapapier prüft, welches sich braun färben wird. Der Salpeter verliert nemlich zum Theil seine Säure (s. Kali nitricum), während vom reinen chloresäuren Kali neutral reagirendes Chlorkalium zurückbleibt.

Kalium oxydatum nitricum depuratum.

(*Nitrum depuratum. Gereinigtes salpetersaures Kali, gereinigter Salpeter.*)

Formel: $\text{KO} + \text{NO}_3$.

Bereitung. Um den im Handel vorkommenden rohen Salpeter von seinen Verunreinigungen zu befreien, prüfe man ihn zuvor auf Kalk und Magnesia. Entsteht durch oxalsaures Ammoniak in der Auflösung desselben eine Trübung, so ist Kalk vorhanden; bringt, nach dem Ausfällen des Kalkes, phosphorsaures Ammoniak eine Trübung hervor, so zeigt diese die Magnesia an. Im letztern Falle löse man den zu reinigenden Salpeter in seinem fünffachen Gewichte reinen Wassers auf, setze der Auflösung auf 1 Pfund Salz $\frac{1}{2}$ Loth Kalkhydrat hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umrühren einige Tage lang stehen und filtrire hierauf. Zu der klaren Salzlauge tröpfele man so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali, als dadurch ein Niederschlag entsteht und filtrire abermals. Das Filtrat rauche man in einem blanken kupfernen Kessel so weit ab, dass es fast dem anderthalbfachen Gewichte des in Arbeit genommenen Salpeters gleich kommt, giesse es in einen porcellanenen oder irdenen Hafen und rühre es mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel bis zum vollständigen Erkalten unangesezt, und zur Beschleunigung des Abkühlens setze man den Hafen in kaltes Wasser, Eis oder Schnee. Das dadurch entstandene Salzpulver (gekörneter Salpeter) sammt der überstehenden Lauge gebe man nun in einen Waschapparat, den man am einfachsten auf die Weise construirt, dass man von einer, je nach der Quantität des Salpeters, grössern oder kleinern Glasflasche



den Boden absprengt, dieselbe umgekehrt in den zirkelförmigen Ausschnitt eines hölzernen Schemels stellt, und in ihren Hals einen locker anschliessenden Glasstöpsel steckt.

Nachdem die Mutterlauge möglichst vollständig abgelaufen ist, giesse man auf das Salz so lange reines kaltes Wasser, bis in einer Probe des Waschwassers durch salpetersauren Baryt keine Trübung mehr entsteht, und hierauf so lange eine in der Kälte bereitete concentrirte Auflösung von chemisch-reinem Salpeter, bis auch salpetersaures Silber keine Veränderung mehr hervorbringt. Sollte kein chemisch-reiner Salpeter zu Gebote stehen, so müsste man sich, statt dessen, des reinen Wassers bedienen, was jedoch mit grossem Verlust an Salz verbunden ist. Die so gereinigte Salzmasse breite man auf Leinwand aus und trockne sie in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt $\frac{3}{4}$ bis $\frac{2}{3}$ vom Gewichte des rohen Materials.

Die Mutterlauge sammt den Waschwässern wird entweder bis auf ein geringes Volum verdunstet und noch einmal gekörnt, oder gleich zur Trockne gebracht, und dieses Salz zu Zwecken verwendet, wo ein wenig färbende Theile, salz- und schwefelsaures Kali nichts schaden, z. B. zu Antimonium diaphoreticum u. s. w.

Es versteht sich von selbst, dass die Behandlungen mit Kalk und kohlen saurem Kali ganz wegbleiben, wenn der Salpeter keine Magnesia oder keinen Kalk enthält. Man löst dann das Salz in der doppelten Menge kochenden Wassers auf, filtrirt heiss, raucht die klare Solution bis zu dem anderthalbfachen Gewichte des angewandten Salzes ab, körnt sie auf die oben angegebene Weise u. s. w.

Vorgang. Der rohe Salpeter enthält meistens, ausser extractiven (farbigen) Theilen, geringe Mengen Kalk- und Magnesiumsalze, und stets salz- und schwefelsaure Salze, mitunter auch Natronsalze. Man könnte die Kalk- und Magnesiumsalze ebenso wie die übrigen Verunreinigungen durch Auswaschen entfernen, allein dann würden sie doch immerhin in der Mutterlauge bleiben, und letztere nicht in allen denjenigen Fällen anwendbar machen, wo Salzsäure, Schwefelsäure, Natron, Extraktivstoff ohne Nachtheil sind. Aus diesem Grunde müssen Magnesia und Kalk gänzlich beseitigt werden. Der zugesetzte Kalk verdrängt als stärkere Base die Magnesia, und indem diese sich niederschlägt, tritt

jener an die Säure derselben, und vermehrt auf solche Weise die Quantität des aufgelösten Kalks. Das kohlen-saure Kali präcipitirt sämmtlichen Kalk als unlöslichen kohlen-sauren Kalk. Die von beiden Niederschlägen befreiete Salzlauge darf nun zur weitern Reinigung nicht zur Krystallisation abgeraucht werden, weil die Krystalle bei ihrem Entstehen Mutterlauge in ihre innern Räume einschliessen, weshalb auch aller grosskrystallisirte Salpeter beim Stossen zusammenballt und feucht erscheint. Die Lauge wird daher so weit als möglich abgeraucht und zur Störung der Krystallisation anhaltend umgerührt. Das Abrauchen kann ohne Nachtheil in blankem Kupfer, das Körnen (die Störung der Krystallisation) muss aber in einem porcellanenen oder irdenen Geschirr geschehen, weil das Metall in der Kälte von dem Salze leicht angegriffen wird. Am vollständigsten und schnellsten lässt sich das Körnen zur Winterzeit, wo Schnee oder Eis als Abkühlungsmittel zu Gebote stehen, ausführen. Durch das darauf folgende Auswaschen mit kaltem Wasser (was gleichfalls am besten im Winter geschieht) entfernt man zunächst die färbenden Theile und etwa vorhandenen Natronsalze, dann das schwefelsaure Kali und einen Theil des Chlorkaliums, wobei natürlich auch salpetersaures Kali mit ins Waschwasser übergeht. Wollte man, um die Salzmasse von allem Chlorkalium zu befreien, sich nur des Wassers bedienen, so würde sehr viel salpetersaures Kali mit weg-gewaschen werden müssen, bis der Rückstand durch salpetersaures Silber keine Trübung mehr erlitte. Daher wende man, wenn es irgend möglich ist, zu diesem Zweck zuletzt eine concentrirte Auflösung von reinem Salpeter an; indem nemlich dieselbe das Salz durchdringt, nimmt sie das leichter lösliche Chlorkalium auf, und setzt dafür eine entsprechende Menge salpetersaures Kali ab, die Salzmasse erleidet aber hierdurch allerdings einen kleinen Gewichtsverlust, denn eine gewisse Quantität Wasser löst in der Kälte mehr Chlorkalium als salpetersaures Kali auf.

Prüfung. Der reine Salpeter erscheint als ein schneeweisses krystallinisches Pulver, ist ohne Geruch und schmeckt kühlend, bittersalzig. In der Hitze schmilzt er zu einem farblosen Liquidum; lässt man ihn länger im Flusse, so entwickelt er Sauerstoffgas und verwandelt sich in salpetrigsaures Kali ($\text{KO} + \text{NO}_3$), weiterhin wird auch diess zersetzt, Sauerstoff und Stickoxyd ($\text{O} + \text{NO}_2$) gehen fort und reines Kali bleibt zurück; doch ist ein sehr anhaltendes Glühen erforderlich, um nur kleine Mengen Salpeter gänzlich zu zerlegen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst

er sich in 4 — $4\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, von kochendem Wasser bedarf er aber kaum die Hälfte seines eigenen Gewichts; die Auflösung reagirt neutral, und liefert durch langsames Verdunsten ansehnliche, wasserhelle, gestreifte Prismen, die ins gerade rhombische System gehören. Diese Krystalle enthalten, wie bereits angegeben, Mutterlauge eingeschlossen, geben daher ein feuchtes Pulver. Zieht der Salpeter beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit an, so enthält er ein zerfliessliches, meistens Kalk oder Magnesia-Salz. In beiden Fällen entsteht durch kohlen-saures Kali eine Trübung; genauer aber erkennt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, und die Magnesia, nach Abscheidung des oxalsaureren Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak (s. Ammon. chloratum dep.). Natron lässt sich durch antimonsaures Kali an dem in der concentrirten Auflösung entstehenden pulverigen Niederschlage erkennen (s. Kali carbon.); Schwefelsäure durch ein Barytsalz und Salzsäure durch ein Silbersalz. Kupfer wird durch die rothbraune Trübung mittelst Kaliumeisencyanür, Eisen durch die blutrothe Färbung mittelst Schwefeleyankalium angezeigt (s. Acid. aceticum u. Bismuth. nitr.).

Um das noch hie und da gebräuchliche Nitrum tabulatum darzustellen, schmelze man einige Unzen Salpeter in einem eisernen Löffel, in welchen seitwärts, etwa 1 Fingerbreit vom Rande, ein Loch von der Grösse eines Stecknadelknopfes gebohrt ist, lasse die flüssige Masse durch diese Oeffnung tropfenweise auf ein blankes Eisen- oder Kupferblech fallen, und fahre in dieser Weise mit neuen Quantitäten Salz fort. Am regelmässigsten wird die Form der Zeltchen, wenn man den Löffel während des Ausgiessens so nahe als möglich an die Platte hält. Bei dem zweiten und folgenden Schmelzen hat man darauf zu sehen, dass aussen am Löffel kein Salz hängen bleibt, widrigenfalls diess beim Berühren mit den glühenden Kohlen verpuffen und sich in kohlen-saures Kali verwandeln würde; aus demselben Grunde muss, wie sich von selbst versteht, das Hineinfallen von Kohlen in den Löffel verhütet werden. In chemischer Beziehung ist der getäfelte Salpeter bis auf einen kleinen Gehalt von salpetrigsaurem Kali, welches sich während des Schmelzens erzeugt hat, dem gewöhnlichen Salpeter ganz gleich.

Kalium oxydatum oxalicum neutrale.

(Neutrales kleesaures Kali.)

Formel: $\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$.

Bereitung. 8 Theile saures kleesaures Kali (Kleesalz) erwärme man in einer geräumigen porcellanen Schale mit 30 Theilen reinen Wassers und setze nach und nach so lange reines kohlen-saures Kali hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit sich gegen Lakmus- und Curcuma-papier neutral verhält. Man gebraucht zu diesem Zweck 5 — 6 Theile kohlen-saures Kali. Die Lauge filtrire man nöthigenfalls und befördere sie zur Krystallisation. Die Ausbeute wird 11 — 12 Theile betragen.

Vorgang. Um das Sauerkleesalz = $(\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3) + (\text{HO} + \text{C}_2\text{O}_3) + 2 \text{HO}$ in neutrales kleesaures Kali umzuwandeln, gebraucht man 1 Mischungsgewicht kohlen-saures Kali, oder auf 1830 Theile Kleesalz 866 Theile kohlen-saures Kali. Da aber das käufliche Kleesalz fast immer auch vierfach oxalsaures Kali enthält (in welchem statt 49, 56 Procente Kleesäure), so reicht 1 M.-G. kohlen-saures Kali gewöhnlich nicht aus, um die saure Reaction vollständig aufzuheben. Man hat nicht nöthig, das Kleesalz vor der Sättigung vollständig im Wasser aufzulösen, denn in dem Grade, als es in neutrales Salz verwandelt wird, vermehrt sich seine Auflöslichkeit.

Prüfung. Das neutrale kleesaure Kali bildet luftbeständige farblose prismatische Krystalle, welche geruchlos sind und einen bitter-kühlenden Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser, dann zersetzt sich die Kleesäure vollständig in Kohlensäure und Kohlenoxyd:

1 M.-G. C_2O_3 bildet: 1 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. CO , von denen das Kohlenoxyd gasförmig entweicht, während die Kohlen-säure an das Kali tritt. Kaltes Wasser löst von dem Salze die Hälfte seines Gewichts, heisses noch weit mehr auf; in Wein-geist ist es unlöslich. Die wässerige Auflösung reagirt anfangs neutral, nimmt aber nach längerem Stehen eine alkalische Reaction an, indem sich das Salz zum Theil in kohlen-saures Kali (ähnlich wie in der Glühhitze) verwandelt, und braust dann mit Säuren; sie muss daher auf nicht zu lange Zeit vorrätzig gehalten werden.

Bei der Prüfung dieses Salzes auf Verunreinigungen hat man zunächst diejenigen des kohlelsauren Kalis zu berücksichtigen, namentlich: Eisen, Thonerde, Magnesia, Salzsäure und Schwefelsäure. Zugleich darf aber auch nicht übersehen werden, dass das käufliche Kleesalz mitunter verfälscht vorkommt. Diese Verfälschungen bestehen vorzüglich in Salpeter, schwefelsaurem Kali oder Weinstein. Den Salpeter erkennt man daran, dass das Salz auf glühenden Kohlen verpufft; das schwefelsaure Kali an dem in der wässerigen Auflösung durch Chlorbaryum entstehenden, in Salzsäure unlöslichen Niederschlage; den Weinstein an dem eigenthümlichen Geruche, welchen das Salz beim Glühen verbreitet und an dem schwarzen kohligen Ansehen des dabei erhaltenen Rückstandes.

Kalium oxydatum silicicum solubile.

(Auflösliches kieselsaures Kali, Wasserglas).

Formel: $KO + 2 SiO_2 + x HO$.

Bereitung. a) *Mittelst Weinstein.* 2 Theile feingepulverten rohen Weinstein vermenge man innig mit 1 Theil feingepulvertem Quarz (roher Kieselerde), drücke das Gemenge in einen irdenen Schmelztiegel, welcher nur zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllt wird, fest ein, setze den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, bedecke ihn noch mit einem Ziegelsteine und erhitze langsam zum Glühen. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis weder Rauch noch Flamme aus dem Tiegel hervorsteigt und sein Inhalt sich nicht mehr aufblähet, sondern ruhig fließt. Nun giesse man die syrupdicke Masse in einen eisernen Kessel, pulvere sie nach dem Erkalten, koche in demselben Kessel zuerst den Tiegel (in welchem ein Theil der Masse hängen geblieben) mit 12 Theilen Wasser aus, entferne den Tiegel, schütte hierauf die gepulverte Masse in den Kessel, koche so lange, bis auch diese sich aufgelöst hat und filtrire noch warm. Die klare Solution verdampfe man so weit, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten die Consistenz einer Gallerte zeigt, und giesse sie in einen steinzeugenen Hafen aus, welchen man bedeckt im Keller aufbewahrt. Man erhält beinahe 2 Theile gallertartiges Wasserglas.

b) *Mit kohlelsaurem Kali.* Zu technischen Zwecken im Grossen, wo keine absolute Reinheit des Präparates erforderlich

ist, kann man sich auch der rohen Pottasche, statt des Weinstein bedienen. 10 Theile rohe Pottasche, 12 Theile feingestossenen Quarzsand und 1 Theil Kohlenpulver vermene man innig, glühe das Gemenge auf die oben angegebene Weise in einem irdenen Schmelztiegel so lange, bis es in vollständigen Fluss gekommen ist, giesse die Masse aus, löse sie in einem eisernen Kessel durch Kochen mit 100 Theilen Wasser auf, schütte die Solution in einen irdenen Hafen, versetze sie mit einer kleinen Portion feingeriebenen Bleiweisses, rühre anhaltend um, und filtrire eine Probe ab. Nimmt ein nun in dieselbe getauchter Streifen Bleipapier (mit concentrirter Bleizuckerlösung getränktes Druckpapier) keine braune oder schwarze Farbe an, sondern bleibt er weiss, so ist alles während des Glühens erzeugte Schwefelkalium beseitigt; gegentheils muss noch so oft Bleiweiss in kleinen Portionen hinzugesetzt werden, bis das Bleipapier sich nicht mehr verändert. Die so gereinigte Auflösung wird, nachdem sie sich vollständig gesetzt hat, filtrirt und, wie oben, in einem eisernen Kessel zur Gallerte verdampft. Die Ausbeute beträgt am Gewichte ohngefähr so viel wie die angewandten Materialien.

Vorgang. Dass sich beim Glühen des Weinstein die Säure zersetzt und kohlen-saures Kali nebst Kohle im Rückstande bleiben, ist bereits aus dem Artikel „Kalium“ bekannt. In der Glühhitze vereinigt sich die Kieselsäure mit dem Kali und treibt die mit letzterm verbundene Kohlensäure aus, doch geht diese Reaction etwas schwierig und nur bei sehr heftiger und anhaltender Hitze vollständig vor sich, wird aber sehr erleichtert, wenn die Kohlensäure Gelegenheit hat, Kohlenoxydgas zu bilden. Zu diesem Zwecke ist die in der glühenden Masse innig gemengte Kohle vom grössten Vortheil und noch wirksamer, als wenn kohlen-saures Kali, Quarz und Kohle miteinander verschmolzen werden.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$, 2 M.-G. SiO_3 und 1 M.-G. C bilden:
1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{SiO}_3$ und 2 M.-G. CO.

866 Theile kohlen-saures Kali bedürfen also 1154 Theile Kieselsäure und 76 Theile Kohlenstoff, wenn die Materialien rein sind; da diess aber zu kostspielig seyn würde, so ist rohe Pottasche und von dieser, so wie von der Kohle, ein kleiner Ueberschuss vorgeschrieben worden (der Quarzsand ist in der Regel so rein, dass seine Verunreinigungen nicht über 1 Procent betragen). Auch statt des gereinigten Weinstein kann man sich hier des rohen bedienen; da 1 M.-G. Weinstein = $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{HO} + \bar{\text{T}})$ 1 M.-G. kohlen-saures Kali liefert, so bedarf man auf 1154 Theile

Kieselsäure 2360 Theile Weinstein. Der weinsteinsaure Kalk, womit der rohe Weinstein verunreinigt ist, veranlasst zugleich die Bildung von kieselsaurem Kalk, welcher beim Auflösen der geschmolzenen Masse zurückbleibt. — Unter Anwendung der rohen Pottasche erzeugt sich aus dem stets darin befindlichen schwefelsauren Kali durch den Einfluss der Kohle: Schwefelkalium.

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

1 M.-G. KS und 4 M.-G. CO .

Dieses Schwefelkalium, welches dem Wasserglase einen unangenehmen hepatischen Geruch verleiht, lässt sich leicht durch Schüttein mit Bleiweiss entfernen, wodurch es in kohlen-saures Kali, das Bleiweiss aber in unlösliches Schwefelblei verwandelt wird. Das Abrauchen des Wasserglases zur Gallerte ist dem vollständigen Eintrocknen vorzuziehen, weil es sich nur in jener Form leicht wieder in Wasser auflöst.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Wasserglas bildet eine gelbbraunliche, durchsichtige, zwischen den Fingern zu zerbröckelnde, aber leicht wieder in eine Masse sich vereinigende Gallerte von stark alkalischem Geschmack und stark alkalischer Reaction. In der Wärme wird es flüssig und trocknet endlich ganz ein; in der Glühhitze schmilzt es wieder und stellt nach dem Erkalten ein klares, hartes Glas dar, welches an der Luft nicht feucht, aber nach und nach undurchsichtig wird. Die gallertartige Verbindung löst sich leicht in warmem Wasser auf, die getrocknete bedarf hingegen eines anhaltenden Kochens; Säuren bringen die Lösung zum Gerinnen, indem sie sich mit dem Kali verbinden und die Kieselsäure niederschlagen. Erfolgt dabei gleichzeitig ein Brausen, so enthält das Wasserglas kohlen-saures Kali, und entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist Schwefelkalium zugegen (s. oben). Nicht vollkommene Auflöslichkeit in Wasser würde Kalk, Eisen u. s. w. verrathen.

Kalium oxydatum stibicum acidum.

(*Saures antimonsaures Kali; Antimonium diaphoreticum ablutum einiger Pharmakopöen.*)

Formel: $\text{KO} + 2 \text{Sb}_2 \text{O}_3 + 6 \text{HO}$.

Bereitung. 4 Theile gepulvertes Spiessglanzmetall, 10 Theile salpetersaures Kali und $\frac{1}{4}$ Theil Koh-

lenpulver werden innig miteinander vermengt, und diess Gemenge löffelweise in einen rothglühenden hessischen Tiegel eingetragen. Nach beendigter Verpuffung glühe man noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang, lasse dann den Tiegel erkalten, pulvere die darin befindliche Masse, lege den Tiegel in einen mit lauwarmem Wasser gefüllten Hafen, damit sich das darin hängen Gebliebene ablöse, nehme denselben, nachdem diess erfolgt ist, wieder heraus, schütte nun auch das Pulver in das Wasser, rühre das Ganze mit einem hölzernen Spatel einige Stunden lang fleissig um, und lasse absetzen. Nach erfolgter Klärung giesse man die überstehende Salzlauge ab, giesse auf den Rückstand frisches Wasser, lasse absetzen, und wiederhole dieses Auswaschen so oft, bis das Wasser keine alkalische Reaction mehr annimmt. Den weissen Satz sammle man auf einem Seihetuch und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird 5 bis $5\frac{1}{2}$ Theile wiegen.

Häufig bedient man sich, statt des reinen Antimonmetalls, des rohen Schwefelantimons zur Darstellung dieses Präparats; auf 4 Theile desselben müssen aber 12 Theile Salpeter genommen werden, die Kohle hingegen bleibt weg. Ein solches Antimon. diaphoreticum ist aber gewöhnlich sehr eisenhaltig und gelblich gefärbt. Die Ausbeute kommt dem Gewicht des angewandten Schwefelantimons fast gleich.

Vorgang. Wegen des bei der Verpuffung des ersten Gemenges stattfindenden Processes verweise ich auf den Artikel „Acidum stibicum“ S. 91. Die wesentlich aus neutralem antimonsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali bestehende Masse giebt an das Wasser zunächst das salpetrigsaure Kali ab; gleichzeitig zerlegt sich aber das antimonsaure Kali in ein saures Salz, welches niederfällt und in freies Kali, das jedoch einen Theil des sauren Salzes wieder auflöst.

2 M.-G. $\text{KO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{Sb}_2\text{O}_5$ und 1 M.-G. K O .

Aus diesem Grunde geht ein gewisser Theil Antimonsäure bei dem Auswaschen verloren. Geschieht das Auswaschen mit kochendem Wasser, so ist der Verlust noch bedeutender. Die so eben angegebene Zersetzungsweise des neutralen antimonsauren Kalis lässt sich wohl aus den Produkten erklären; wahrscheinlicher ist es aber, dass das saure antimonsaure Kali (als eine in Wasser unlösliche Modification) ungeachtet der Gegenwart von zum Bestehen des neutralen Salzes nothwendigen Kalis, gleich während des Verpuffens entsteht, denn reines neutrales antimonsaures Kali erleidet durch Wasser keine Zersetzung; oder, dass sich zugleich

2 antimonsaure Salze, ein saures und ein basisches bilden, von denen sich nur das letztere in Wasser auflöst.

Bei Anwendung des Schwefelantimons, statt des reinen Metalls, oxydirt sich auch der Schwefel zu Schwefelsäure, so dass die verpuffte Masse, das sogenannte Antimonium diaphoreticum non ablutum, ausser antimonsaurem und salpetrigsaurem, auch schwefelsaures Kali enthält.

1 M.-G. $\text{Sb}_2 \text{S}_3$ und 5 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$ bilden:
1 M.-G. $\text{KO} + \text{Sb}_2 \text{O}_3$, 3 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$
und 4 M.-G. NO_2 .

2215 Theile Schwefelantimon bedürfen also 6335 Theile Salpeter, oder 1 Theil des erstern fast 3 Theile des letztern. Der Zusatz von Kohle ist hier nicht nothwendig, weil das Schwefelantimon schon an und für sich mit dem Salpeter lebhaft verpufft.

Wasser wirkt hier ebenso wie oben, d. h. es zieht aus der Masse das schwefelsaure Kali, salpetrigsaure Kali, freies Kali nebst etwas antimonsaurem Kali und lässt saures antimonsaures Kali zurück.

Prüfung. Das saure antimonsaure Kali ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Der Kaligehalt lässt sich durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren und Abdampfen des Filtrats zur Trockne, an dem im Rückstande bleibenden Salpeter erkennen. Mit Schwefelantimon bereitet, besitzt es gewöhnlich eine gelbliche Farbe, welche von Eisenoxyd herrührt. Bleioxyd (ebenfalls aus dem Schwefelantimon) lässt sich erkennen, wenn man das Präparat mit einer Auflösung von Schwefel-leber digerirt, wodurch die Antimonsäure in höchstes Schwefelantimon verwandelt und aufgelöst wird, den dabei sich bildenden schwarzen Absatz auswäscht, in verdünnter Salpetersäure auflöst und in diese Auflösung schwefelsaures Natron tröpfelt. Antimonoxyd, welches bei Anwendung einer zu geringen Menge Salpeter zugegen seyn kann, entdeckt man durch mehrstündige Digestion mit Weinstein und Wasser, Filtriren und langsames Verdunsten, wenn Brechweinstein heraus krystallisirt.

Kalium oxydatum sulphuricum.

(*Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestus*
Glaseri. Schwefelsaures Kali, vitriolisirter Weinstein).

Formel: $\text{KO} + \text{SO}_3$.

Bereitung. Dieses Salz wird man selten veranlasst seyn, eigens aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen, da es ein so häufiges Nebenprodukt chemischer Arbeiten ist. Man erhält es entweder schon neutral, z. B. bei der Reinigung der Pottasche, oder als saures Salz, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Kalisalpeter. Im erstern Falle bedarf es bloss des Umkrystallisirens; im zweiten Falle könnte zwar auch erst eine Krystallisation gewonnen (aus einer sauren schwefelsauren Kalilösung krystallisirt nemlich zuerst neutrales Salz, s. den folgenden Artikel), und dann die Mutterlauge gesättigt werden. Besser ist es aber, sämmtliches in neutrales umzuwandelnde saure Salz in der sechsfachen Menge Wasser in einem bleiernen Kessel aufzulösen, die Solution sogleich mit so viel roher Pottasche nach und nach zu versetzen, bis sie schwach alkalisch reagirt, zum Kochen zu erhitzen, wenn alles während der Sättigung ausgeschiedene Salz verschwunden ist, noch heiss zu filtriren und in die Kälte zu stellen. Die nach eintägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der Mutterlauge und verdunste diese noch so oft, als schwefelsaures Kali heraus krystallisirt. Sämmtliche Krystalle werden in gelinder Wärme getrocknet. Die letzten Anschüsse muss man prüfen, ob sie kein Chlorkalium (aus der Pottasche) enthalten, was man theils an der Form (es bildet nemlich Würfel), theils an dem in der stark verdünnten Auflösung durch salpetersaures Silber entstehenden weissen käsigen Niederschlage erkennt, und, sollte sich diess bestättigen, von dem übrigen reinen Salze ausschliessen.

Steht weder rohes neutrales, noch saures schwefelsaures Kali zu Gebote, so verdünne man in einem bleiernen Kessel 1 Theil concentrirte Schwefelsäure mit 9 Theilen Wasser, sättige die noch warme Flüssigkeit mit roher Pottasche so, dass sie ganz schwach alkalisch reagirt, erhitze zum Kochen, filtrire und verfare überhaupt auf die vorhin angegebene Weise. Auf 1 Theil concentrirte Säure bedarf man je nach der Reinheit der rohen Pottasche $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile; das Produkt wird 2 bis $2\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Um das saure schwefelsaure Kali = $(\text{KO} + \text{SO}_3) + (\text{HO} + \text{SO}_3)$ in neutrales zu verwandeln, hat man noch 1 M.-G. Kali nöthig; die Kohlensäure des letztern entweicht unter Brausen. Da die rohe Pottasche Beimengungen enthält, welche mit Schwefelsäure ebenfalls auflösliche Salze bilden, z. B. Eisen, Magnesia u. s. w., so muss die Lauge ein wenig alkalisch gemacht, d. h. mit Pottasche übersättigt werden, wodurch jene Basen, sollten sie sich auch anfangs zum Theil aufgelöst haben, wieder niederfallen. Bleierne Gefässe sind bei dieser Sättigung des sauren schwefelsauren Kalis oder der freien Schwefelsäure und den nachherigen Abdampfungen allen andern vorzuziehen.

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, geraden rhombischen, vier- bis sechseitigen Säulen und Pyramiden, ist geruchlos und schmeckt salzig, bitterlich, etwas scharf. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen. Kaltes Wasser löst von dem Salze $\frac{1}{12}$, kochendes $\frac{1}{4}$ seines Gewichts auf; die Auflösung reagirt neutral. Starker Weingeist nimmt nichts davon auf. Die Verunreinigungen, denen dieses Salz ausgesetzt ist, sind: Kalk, erkennbar an der durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Trübung. Thonerde zeigt sich an dem durch ätzendes Ammoniak bewirkten weissen flockigen, im Ueberschuss des Ammoniaks nicht, wohl aber in Aetzkallilauge löslichem Niederschlage; löst sich der Niederschlag in Aetzammoniak wieder auf, so ist es Zinkoxyd; verschwindet er weder durch Ammoniak noch durch Aetzkali, wohl aber durch Salmiak, so ist es Magnesia. Färbt sich die Auflösung des schwefelsauren Kalis durch Ammoniak blau, so ist Kupfer zugegen; in diesem Falle wird die mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzte Solution von Schwefelwasserstoff schwarzbraun niedergeschlagen. Entsteht durch Ammoniak ein gelblich oder bräunlich gefärbter Niederschlag, so deutet diess auf Eisen. Salzsäure wird in der *verdünnten* Solution mittelst salpetersaurem Silber erkannt. Möglicherweise könnte das schwefelsaure Kali auch Arsenik enthalten, z. B. wenn die zu seiner Bereitung angewandte Schwefelsäure arsenhaltig, und das Salz nicht durch Umkrystallisiren gereinigt worden war. Schwefelwasserstoffgas erzeugt dann in der mit Salzsäure angesäuerten Auflösung des Salzes einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen; sollte ein dunkler Niederschlag entstehen, so muss derselbe ausgewaschen, mit Aetzammoniak geschüttelt und die ammoniakalische Flüssigkeit verdunstet werden. Bleibt ein gelber Rückstand, der mit trockenem neutralem klesauem Kali innig vermengt und in

einer engen, unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, einen metallischen Anflug giebt, so ist die Anwesenheit des Arsens keinem Zweifel unterworfen (s. Acidum muriaticum S. 63).

Kalium oxydatum sulphuricum acidum.

(*Kali bisulphuricum. Saures oder doppeltschwefelsaures Kali.*)

Formel: $(KO + SO_2) + (HO + SO_2)$.

Bereitung. Auch dieses Salz wird häufig als Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kalisalpeter mit 2 M.-G. Schwefelsäure. Um die letzten Spuren anhängender Salpetersäure zu entfernen, muss der in der Retorte befindliche Salzkuchen zum Schmelzen erhitzt und so lange darin erhalten werden, bis sich keine gelbbraunen Dämpfe mehr zeigen, worauf man (um die Retorte nicht einzubüssen) die Masse in eine zuvor stark erhitzte porcellanene Schaafe ausgiesst. Nach dem Erkalten zerreibt man das Salz und hebt es in einer gläsernen Flasche auf.

In Ermangelung eines solchen Rückstandes löse man in einem bleiernen Kessel oder in einer porcellanenen Schaafe 10 Theile neutrales schwefelsaures Kali in 40 Theilen heissen Wassers auf, setze zu dieser Auflösung 6 Theile concentrirte Schwefelsäure, und rauche unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel (zuletzt jedenfalls in einem porcellanenen Geschirr) zur Trockne ab.

Soll das Salz in Krystallen erhalten werden (was aber von keinem wesentlichen Vortheil ist, weil es im krystallisirten Zustande dieselbe Zusammensetzung hat, wie im eingetrockneten), so darf man nicht übersehen, dass anfangs neutrales, und erst, wenn die Lauge bedeutend mehr als 2 M.-G. Säure enthält, zweifach schwefelsaures Kali anschiesst. Um daher alles zweifach schwefelsaure Salz in Krystalle zu verwandeln, müsste man der Lauge zuvor noch 2 M.-G. Schwefelsäure hinzufügen.

Vorgang. Die Entstehung des doppeltschwefelsauren Kalis bei der Destillation der Salpetersäure aus Kalisalpeter ist bereits in dem Artikel „Acidum nitricum“ erklärt worden. Bereitet man das Salz durch direktes Zusammenbringen von neutralem schwe-

felsaurem Kali und Schwefelsäure, so bedarf man gleiche M.-G. beider, mithin auf 1091 Theile des erstern 613 Theile Schwefelsäurehydrat, von letzterer indessen stets etwas mehr, weil die käufliche conc. Säure selten einfaches Hydrat ist. Dass aus einer Auflösung von zweifach schwefelsaurem Kali anfangs neutrales Salz krystallisirt, ist theils der Schwerlöslichkeit des letztern, theils der geringen Kraft, womit das neutrale Salz das zweite M.-G. Säure bindet, zuzuschreiben. Erst ein grosser Ueberschuss von Säure widersetzt sich jener Zerlegung, indem sie gleichsam durch ihre Masse wirkt.

Prüfung. Das doppeltschwefelsaure Kali bildet ein weisses krystallinisches Pulver oder schiefe rhombische Tafeln von sehr saurem Geschmack, ist geruchlos und luftbeständig. In der Hitze schmilzt es, im Glühen verliert es die Hälfte seiner Säure und hinterlässt neutrales schwefelsaures Kali. Es löst sich in 2 Th. kaltem und in $\frac{1}{2}$ Theil kochendem Wasser auf. Weingeist entzieht ihm das zweite M.-G. Säure und hinterlässt neutrales Salz. Die Prüfung auf Verunreinigungen geschieht wie beim vorigen Präparate.

Kalium oxydatum superchloricum.

(*Ueberchlorsaures Kali*).

Formel: $KO + ClO_7$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben, welcher 30 Theile Wasser fassen kann, gebe man 5 Theile chlorsaures Kali, setze den Kolben in eine möglichst gut anschliessende eiserne Schale auf eine dünne Lage Sand, und erhitze die in einem eisernen Ringe ruhende Schale über Kohlenfeuer. Sobald das Salz in vollständigen Fluss gekommen ist, entferne man die Schale, stelle den Kolben unmittelbar in den Ring (welcher jedoch nicht so weit seyn darf, dass er über das Niveau der Flüssigkeit reicht) und unterhalte so lange ein lebhaftes Kohlenfeuer, bis die Masse, welche bisher ruhig kochte, anfängt stärker zu sieden, sich zu verdicken und aufzublähen. Dieser Zeitpunkt wird, je nachdem das Feuer stärker oder schwächer war, nach $\frac{1}{2}$ bis 1stündigem Schmelzen eintreten. Den Kolben entferne man hierauf sogleich vom Feuer, übergiesse nach dem Erkalten die darin befindliche blasige Salzmasse, welche $4\frac{1}{2}$ Theile wiegen wird, mit 22 Th. Wasser, erhitze zum Sieden, und stelle, wenn alles Salz voll-

ständig aufgelöst ist, in die Kälte. Das nach Verlauf von 1—2 Tagen ausgeschiedene Salz sammle man in einem Trichter, welcher unten mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, wasche es mit wenig kaltem Wasser nach, löse es wiederum in 14 Theilen kochenden Wassers, lasse die Solution ein paar Tage lang in der Kälte stehen, bringe das Salz abermals in den Trichter, wasche es so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Ablauende mit salpetersaurem Silber keine Trübung mehr erleidet, und trockne es in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt die Hälfte vom Gewichte des angewandten chlorsauren Kalis.

Vorgang. Wenn das chlorsaure Kali $= KO + ClO_5$ zum Schmelzen erhitzt wird, zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff; die Menge des frei entweichenden Sauerstoffs ist aber im Anfange sehr gering, denn, während der eine Theil des Salzes seinen Sauerstoff abgibt, nimmt der andere Theil denselben auf und bildet überchlorsaures Kali. Würde aller, durch Umwandlung eines gewissen Theils chlorsauren Kalis in Chlorkalium, in Freiheit gesetzte Sauerstoff von dem übrigen chlorsauren Kali sogleich gebunden, so müsste die Ausbeute an letzterm über $\frac{1}{4}$ des chlorsauren Kalis betragen, denn

4 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

3 M.-G. $KO + ClO_7$ und 1 M.-G. KCl .

Allein selbst im günstigsten Falle bekommt man nur die Hälfte des chlorsauren Kalis als überchlorsaures Kali, und der übrige Sauerstoff geht verloren.

2 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

1 M.-G. $KO + ClO_7$, 1 M.-G. KCl und 4 M.-G. O .

3062 Theile chlorsaures Kali liefern demgemäss 1732 Th. überchlorsaures Kali und 400 Theile freien Sauerstoff. Die Ursache dieses Verlustes an Sauerstoff kann eine zweifache seyn; erstens wird auf einmal mehr Sauerstoff frei, als in demselben Momente von dem übrigen chlorsauren Kali absorbiert werden kann, und zweitens zerlegt sich ein Theil des bereits gebildeten überchlorsauren Kalis wieder in Sauerstoff und Chlorkalium. Die letztere Ursache scheint das Uebergewicht zu haben, denn ich habe gefunden, dass, je langsamer die Schmelzung betrieben wird (je länger sie also bis zum Zeitpunkte des Aufblähens dauert), um desto geringer die Ausbeute ausfällt. Das Feuer muss folglich lebhaft unterhalten werden; ein Zerspringen des Kolbens ist dabei nicht leicht zu befürchten, wenn man die angedeuteten Vorsichtsmassregeln gehörig berücksichtigt, nemlich den Kolben bis

zu dem Momente, wo alles Salz geschmolzen ist, im Sandbade stehen lässt (wegen der ungleichmässigen Erwärmung beim beginnenden Schmelzen würde er über freiem Feuer fast unfehlbar jedesmal zu Grunde gehen), und erst nach vollständiger Verflüssigung seines Inhalts aufs freie Feuer setzt, und einen Ring wählt, welcher tiefer, als das Niveau der Flüssigkeit reicht, den Kolben umschliesst. Ueberragt der Ring die Salzmasse, so wirkt er gleichsam als Sprengisen, das davon berührte Glas wird heisser als die übrigen Theile, und spritzt nun zufällig etwas von der Flüssigkeit daran, so entsteht ein Riss. Die Erhitzung (Schmelzung) wird so lange fortgesetzt, bis alles chloresaurer Kali zersetzt ist, was man leicht an dem plötzlich eintretenden *stärkern* Kochen, Aufblähen und Verdicken der Flüssigkeit erkennt. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass das chloresaurer Kali leichter schmilzt als das Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium oder jedes einzelne dieser Salze. Weiter darf man das Erhitzen nicht treiben, denn von nun an entwickelt das überchlorsaure Kali seinen Sauerstoff, und zwar in bedeutenderem Grade als es bisher der Fall war, und verwandelt sich ebenfalls in Chlorkalium. Das Auflösen der Masse in der vorgeschriebenen Menge Wasser hat zum Zweck, das überchlorsaure Kali durch Krystallisation von dem Chlorkalium (welches in der Mutterlauge bleibt) zu trennen; ersteres muss aber, zur vollständigen Entfernung des Chlorkaliums, unkrystallisirt und zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Bei dieser Reinigung geht natürlich ein kleiner Theil des überchlorsauren Kalis in der Mutterlauge verloren, daher die Ausbeute selten die Hälfte vom Gewicht des in Arbeit genommenen chloresaurer Kalis übersteigt.

Prüfung. Das überchlorsaure Kali krystallisirt in kleinen weissen glänzenden Körnern, deren Form nicht genau ermittelt werden konnte, ist geruchlos und besitzt einen milden, kaum salzigen, hintennach süsslichen, dem Milchzucker ähnlichen, Geschmack. In der Rothglühhitze schmilzt es, entwickelt viel Sauerstoffgas und hinterlässt endlich reines Chlorkalium. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 60 Th., in der Kochhitze schon in 4½ Th. Wasser auf und reagirt neutral. Vom Weingeist wird es nicht aufgenommen. Anhängendes Chlorkalium lässt sich leicht durch salpetersaures Silber nachweisen. Chloresaurer Kali erkennt man beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure, wenn das Salz gelb wird, einen Geruch nach Chlor ausstösst, und ein in die überstehende Flüssigkeit getauchter Streifen Lakmus-

papier sich entfärbt. Das überchlorsaure Kali erleidet nemlich von der verdünnten Salzsäure keine Veränderung, das chloresure Kali hingegen verwandelt sich dadurch, unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Chlor, in Chlorkalium.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{ClO}_5$, und 6 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. KCl , 6 M.-G. HO und 6 M.-G. Cl .

Kalium oxydatum tartaricum acidum.

(*Tartarus depuratus, Cremor tartari. Saures weinsteinsaures Kali, gereinigter Weinstein, Weinsteinrahm*).

Formel: $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{HO} + \bar{\text{T}})$.

Bereitung. 10 Theile käuflichen gereinigten Weinstein verwandle man in ein feines Pulver, übergiesse das Pulver in einem gläsernen Kolben mit 10 Theilen reinen Wassers und 1 Th. reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gew., digerire mehrere Stunden hindurch im Sandbade und lasse erkalten. Den krystallinischen Brei gebe man, nach 24stündigem Stehen, in einen Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, wasche ihn so lange mit reinem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt und von einer Auflösung des salpetersauren Silbers keine Trübung mehr erleidet, und trockne ihn in gelinder Wärme. Der dabei stattfindende Verlust wird ohngefähr $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen Weinstens betragen.

Vorgang. Der im Handel vorkommende gereinigte Weinstein ist stets durch weinsteinsauren Kalk, dessen Menge bis 10 pCt. und darüber beträgt, zuweilen auch durch Kupfer verunreinigt; letzteres ertheilt ihm einen Stich ins Grünliche. Der Kalk hat seinen Ursprung aus dem rohen Weinstein, das Kupfer aus den Gefäßen, worin die Reinigung des rohen Weinstens geschieht. Beide, sowie auch Eisen, wenn es zugegen seyn sollte, können, ohne erheblichen Verlust an Weinstein, mittelst sehr verdünnter Salzsäure vollständig entfernt werden. Um diesen Zweck vollständig zu erreichen, muss der Weinstein recht fein gepulvert und die Digestion mit der vorgeschriebenen Menge Wasser und Salzsäure in der Wärme vorgenommen werden. Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung.

Prüfung. Der gereinigte Weinstein bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver (der käufliche kommt gewöhnlich in Aggregaten von kleinen rhombischen Säulen vor), ist geruchlos und besitzt einen mildesauren Geschmack. Seines Verhaltens in der Hitze ist schon in dem Artikel „Kali carbon.“ gedacht worden. Zu seiner Auflösung erfordert er bei gewöhnlicher Temperatur nicht weniger als 200 Theile Wasser, in der Siedhitze aber nur 16 Theile; die Auflösung reagirt sauer. Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ nimmt nichts davon auf. Die Verunreinigungen, denen dieses Salz ausgesetzt ist, bestehen, wie schon oben angeführt, vornehmlich in weinsteinsaurem Kalk und Kupfer. Kalk wird durch Schütteln des Weinsteins mit Aetzammoniak, Filtration, wenn sich nicht alles auflösen sollte, und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak an der entstehenden weissen Trübung erkannt. Durch das Ammoniak sättigt sich nemlich das saure weinsteinsaure Kali und löst sich, nebst dem weinsteinsauren Kalk, leicht und vollständig auf; ist jedoch (abgesehen von andern betrügerischen Beimengungen, als Gyps, Sand u. s. w.) der Gehalt an weinsteinsaurem Kalk sehr bedeutend, so bleibt ein Theil desselben ungelöst, doch ist davon immer so viel in die Solution übergegangen, dass die Reaction mit oxalsaurem Ammoniak nicht ausbleibt. Giebt der mit Ammoniak neutralisirte Weinstein auf Zusatz von Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag, so sind Metalle vorhanden. Kupfer entdeckt man in der wässrigen Auflösung des Weinsteins durch Kaliumeisencyanür an der braunrothen Trübung (s. Acid. acetic.), Eisen durch Schwefelcyankalium an der rothen Färbung (s. Bismuth. nitr.), oder in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Gerbesäure an dem blauschwarzen Niederschlage; Schwefelsäure an dem durch salpetersauren Baryt entstehenden und in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, Salzsäure an dem durch salpetersaures Silber entstehenden und ebenfalls in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlage. In den letzten beiden Fällen muss desshalb nach Zusatz des Reagens, wenn dasselbe eine Trübung hervorgebracht hat, noch eine Mineralsäure hinzugefügt werden, damit man ausser Zweifel ist, ob die Trübung bloss von resp. weinsteinsaurem Baryt oder Silber, welche sich beide in der Salpetersäure auflösen, herrührt. Thonerde, welche dadurch in den Weinstein gelangt, dass beim Reinigen des rohen Weinsteins in Fabriken der kochenden Salzlauge etwas Thon zugesetzt wird, um den Farbestoff niederzuschlagen, lässt sich durch Uebersättigen des Weinsteins mit Ammoniak nicht nachweisen, weil Weinsteinsäure die Fällung der-

selben verhindert. Man muss daher zuvor den Weinstein verkohlen, die kohlige Masse mit verdünnter Schwefelsäure übersättigen und kochen, filtriren, und das Filtrat nun erst mit Ammoniak im Ueberschuss versetzen. Ist Thonerde zugegen, so erfolgt jetzt ein weisser flockiger Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Thonerde $= Al_2O_3 + SO_3$, welcher ausgewaschen, getrocknet und mit Kobaltsolution auf Kohle erhitzt, eine blaue Farbe annimmt. — In manchen (vielleicht in allen) Sorten Weinstein findet sich ein gewisser Theil Weinsteinsäure durch Traubensäure ersetzt; um sich davon zu überzeugen, sättige man eine Portion Weinstein mit reinem kohlensaurem Kali, jedoch so, dass letzteres durchaus nicht im Ueberschuss vorhanden ist, füge einige Unzen Kalkwasser, und hierauf eine reichliche Menge Salmiak hinzu. Löst sich der durch das Kalkwasser erzeugte Niederschlag in dem Salmiak nicht wieder vollständig auf, so ist Traubensäure zugegen. Der Salmiak löst nemlich den weinsteinsäuren, nicht aber den traubensäuren Kalk auf. Ein Gehalt von Traubensäure (saurem traubensaurem Kali) in Weinstein kann aber, da er fast immer vorkommt und sich nicht wohl beseitigen lässt, dem Weinstein billigerweise nicht als ein Fehler angerechnet werden, zumal die Traubensäure in der chemischen Constitution und in so vielen andern Beziehungen mit der Weinsteinsäure übereinstimmt.

Kalium oxydatum tartaricum neutrale.

(*Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus. Einfaches oder neutrales weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein.*)

Formel: $KO + \bar{T}$.

Bereitung. In einem bleiernen oder auch gut verzinnnten kupfernen Kessel bringe man 40 Theile reines Wasser zum Sieden, setze 4 Theile kohlensaures Kali und hierauf, unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel, löffelweise so lange gepulverten gereinigten Weinstein hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, und ein eingetauchter Streifen Curcumapapier sich nicht mehr merklich braun färbt. 11—12 Theile Weinstein werden dazu ausreichen. Sollte etwas zuviel Weinstein hineingekommen seyn (was man daran erkennt,

dass die Lauge das Lakmuspapier röthet), so muss derselbe wieder durch kohlen-saures Kali abgestumpft werden. Die genau neutralisirte Flüssigkeit verdünne man noch mit 30 Theilen Wasser, giesse sie in einen irdenen Hafen, und lasse sie wenigstens 3 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf filtrire man dieselbe, (sollte sie, was oft der Fall ist, nur langsam durchs Filter gehen und doch nicht ganz klar werden, so giesse man sie von dem Bodensatze behutsam ab, versetze sie mit 1—2 zu Schaum geschlagenem Eiweiss und koche damit auf) rauche sie in einem blanken eisernen Kessel unter Umrühren mit einem eisernen Spatel entweder sogleich zur Trockne ab (was gegen das Ende mit grosser Vorsicht geschehen muss, damit das Salz nicht anbrennt), oder, bis die Masse fast bröcklich erscheint, trockne diese auf Papier ausgebreitet in gelinder Wärme aus, zerreibe sie noch warm, und bewahre das Salzpulver in einem verstopften Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel oder etwas mehr, als Weinstein in Arbeit genommen war.

Von dem so dargestellten Salze löse man eine Probe in reinem Wasser auf; sollte sich dabei eine bedeutende Trübung zeigen, so muss alles durch nochmaliges Auflösen in dem doppelten Gewichte Wassers, (Filtriren und Abrauchen) gereinigt werden.

Vorgang. Der Weinstein, als doppeltweinsteinsaures Kali, bedarf, um neutrales weinsteinsaures Kali zu werden, noch 1 M.-G. Kali; bei Anwendung des kohlen-sauren Kalis wird die Kohlen-säure des letztern ausgetrieben.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 1 M.-G. $KO + CO_2$
bilden:

2 M.-G. $KO + \bar{T}$, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 .

2358 Theile Weinstein erfordern mithin 866 Theile kohlen-saures Kali; da aber der käufliche gereinigte Weinstein stets mehrere Procente weinsteinsäuren Kalk enthält, so muss die Quantität des Weinstains vermehrt oder die des kohlen-sauren Kalis verringert werden, um ein neutrales Salz zu erhalten. Wegen des durch die entweichende Kohlen-säure veranlassten Brausens darf man den Weinstein nur in kleinen Portionen zu der kochenden Flüssigkeit setzen; im Anfange ist die Entwicklung der Kohlen-säure, mithin auch das Aufbrausen unbedeutend, weil sich die von einem Theile kohlen-saurem Kali getrennte Kohlen-säure auf einen andern Theil kohlen-saures Kali wirft und doppeltkohlen-saures Kali bildet, welches erst später wieder zerlegt

wird. Der weinsteinsure Kalk des Weinstein's scheidet sich zum Theil schon während des Sättigens aus, eine nicht unbeträchtliche Portion desselben wird aber durch das neutrale weinsteinsure Kali aufgelöst gehalten, und lässt sich nur dadurch ziemlich vollständig entfernen, dass man die Lauge nach der Sättigung stark verdünnt und mehrere Tage lang in der Kälte stehen lässt. Gänzlich kalkfrei wird indessen das Salz auf diese Weise nicht, was jedoch seiner medicinischen Anwendung nicht schadet; doch soll es sich in Wasser klar auflösen und dabei keinen Absatz von weinsteinsurem Kalk bilden. Um chemischreines Kali tartaricum zu bereiten, muss man sich des durch Salzsäure gereinigten Weinstein's bedienen. Das beständige Umrühren beim Sättigen soll theils die Austreibung der Kohlensäure beschleunigen, theils verhindern, dass der bereits ausgeschiedene Kalk sich am Boden des Kessels festsetzt und ein Schmelzen des Metalls (Bleies oder Zinns) verursacht. Bei einem ganz zinnernen Kessel tritt dieser Uebelstand zuweilen schon bei der geringsten Unterlassung dieser Vorsicht ein, daher, wenn kein bleierner zu Gebote steht, ein gut verzinnter kupferner genommen werden kann. Kupfer allein wird angegriffen, ebenso Eisen (die fertig gesättigte und vollkommen neutrale Lauge aber greift das Eisen nicht an, daher man sich zum Abdampfen am zweckmässigsten eines blanken eisernen Kessels bedient); Zinn verhält sich zwar auch nicht indifferent, denn man wird den daraus gefertigten Kessel nach der Operation da, wo er mit der Lauge in Berührung war, grau oder schwarz gefärbt, und in der Lauge selbst ein schwärzliches feines Pulver suspendirt finden, in welchem sich Weinsteinsäure und Zinnoxidul nachweisen lässt. Jedoch habe ich niemals Zinn in der Lauge *aufgelöst* angetroffen; die Befürchtungen vor einem Zinn haltigen Präparate sind also unhaltbar, wenn zum *Eindampfen* der Lauge kein zinnernes Gefäss genommen wird, und, geschieht letzteres dennoch, in so fern nur gegründet, als das Zinn (als schwarze Oxydulverbindung) dem Salze *beigemengt* bleibt. Ein zweites Hinderniss der Anwendung des Zinns zum Eindampfen ist die leichte Schmelzbarkeit dieses Metalls; dasselbe tritt bei dem sonst für dieses Präparat so passenden Blei ein. Im Kleinen lässt sich wohl dieser Uebelstand durch ein Wasserbad ersetzen, was aber, wenn man im Grossen arbeitet, nur mit bedeutenden Kosten an Brennmaterial auszuführen ist. Am zweckmässigsten wählt man daher zum Eindampfen der klar filtrirten Lauge, wie schon gesagt, einen blanken eisernen Kessel, und bringt darin die Lauge entweder

sogleich zur Trockne, oder, wenn man ein Anbrennen befürchten sollte, zur Consistenz eines steifen Breies, den man in gelinder Wärme auf Sieben austrocknet. Das Klären der Lauge mit Eiweiss beruht auf der Eigenschaft des letztern, in der Hitze zu gerinnen; in dem Augenblick, wo diese Gerinnung erfolgt, wird der überall vom Eiweiss umgebene trübende Körper durch dasselbe eingeschlossen und theils als Schaum auf die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben, theils niedergeschlagen. — Enthält der Weinstein Kupfer, so überzieht sich der eiserne Kessel während des Eindampfens der Lauge mit einer Kupferhaut; in diesem Falle muss der Kessel, bevor das Eindampfen weiter fortgesetzt wird, mit Sand wieder reingescheuert werden. Statt des Kupfers enthält aber nun die Lauge Eisen aufgelöst, dessen Menge indessen in der Regel so unbedeutend ist, dass sie kaum durch Reagentien angezeigt wird.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Des kohlen-sauren Kalis aus der Pottasche darf man sich zur Sättigung des Weinstains nur dann bedienen, wenn dasselbe ziemlich frei von salz- und schwefelsauren Salzen ist, denn diese gehen mit in das Präparat über, und würden sich, wegen der Leichtlöslichkeit des Kali tartaricum, auch durch Krystallisiren nicht vollständig entfernen lassen.

Prüfung. Das neutrale weinsteinsure Kali erscheint, wenn es unmittelbar über Feuer eingetrocknet wurde, in lauter feinen Kryställchen, welche zerrieben ein vollkommen weisses Pulver bilden. Es ist geruchlos und schmeckt bitterlich salzig. An der Luft wird es nach und nach feucht und zerfließt; doch geht diese Wasseraufnahme so langsam von Statten, dass grössere Parthien des Salzes jahrelang in nicht gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden können, ohne sich anders als ein feuchtes Pulver zu zeigen. In der Hitze schmilzt es, wird schwarz, stösst saure Dämpfe aus und hinterlässt, wie der Weinstein, ein Gemenge von kohlen-saurem Kali und Kohle. Kaltes Wasser löst davon das Gleiche, kochendes das Doppelte seines Gewichts auf; die Auflösung reagirt neutral, und liefert durch langsames Verdunsten ansehnliche gerade rhombische Krystalle, welche kein Wasser enthalten. In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. Giebt das Salz mit Wasser keine vollkommen klare Lösung, so deutet diess auf die Anwesenheit von weinsteinsauerm Kalk; das Filtrat enthält dann aber auch noch einen Theil des Kalksalzes, wird daher durch oxalsaures Ammoniak getrübt. Entsteht in der vom

oxalsäuren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak neuerdings eine Trübung, so ist Magnesia vorhanden (s. Ammon. chlorat.). Wird der beim Auflösen des Salzes in Wasser gebliebene Rückstand von Salzsäure nicht vollständig aufgenommen, so enthält er, ausser weinsteinsäurem Kalk, auch noch Kieselerde (aus der Pottasche). Eisen, Kupfer, Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde werden, wie in dem vorigen Artikel angegeben, erkannt. — Die wässrige Auflösung dieses Salzes (sowie der meisten übrigen weinsteinsäuren Salze) zersetzt sich mit der Zeit unter Bildung von kohlen-säurem Kali und einer Schimmelhaut, darf also nicht vorrätbig gehalten werden.

Kalium oxydatum tartaricum ammoniatum.

(*Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniacalis. Ammoniak haltiger Weinstein, auflöstlicher Weinstein.*)

Formel: $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{NH}_4\text{O} + \bar{\text{T}}) + \text{HO}$.

Bereitung. 4 Theile feingepulverten gereinigten Weinstein schütte man in einen etwa 10 Theile Wasser fassenden gläsernen Kolben, füge 4 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. hinzu, verschliese den Kolben mit feuchter Blase, und lasse das Ganze unter fleissigem Umschütteln mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur miteinander in Berührung. Nun setze man den Kolben nach Entfernung der Blase ins Sandbad, erhitze ihn $\frac{1}{2}$ Stunde lang, ohne jedoch seinen Inhalt ins Kochen zu bringen, filtrire, wasche den Rückstand auf dem Filter mit ein wenig heissem Wasser nach, und stelle das die filtrirte Flüssigkeit enthaltende Gefäss, mit einer Glasplatte bedeckt, an einen kühlen Ort. Die nach ein- bis zweitägiger Ruhe ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der Mutterlauge, trockne sie auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier ohne Anwendung von Wärme und hebe sie in einem verschlossenen Glase auf. Die Mutterlauge versetze man, wenn es nöthig seyn sollte, mit so viel feinerriebenem kohlen-säurem Ammoniak, dass sie deutlich alkalisch reagirt, verdunste sie in einer porcellanen Schaal bei einer den Kochpunkt des Wassers nicht erreichenden Temperatur zur Hälfte, filtrire erforderlichen Falls,

stelle das Filtrat in die Kälte, trockne das herauskrystallisirte Salz zwischen Papier, und verfare mit der Mutterlauge auf die vorhin angegebene Weise so oft, als noch Krystalle anschiessen. Die Ausbeute wird dem Gewichte des in Arbeit genommenen Weinstein's gleich kommen.

Löst sich das Salz nicht vollständig in Wasser auf, so muss es noch einmal ebenso wie das Kali tartaricum behandelt werden.

Vorgang. Das saure weinsteinsäure Kali giebt beim Behandeln mit Ammoniak die Hälfte seiner Säure ab, und die beiden dadurch neu entstandenen Salze vereinigen sich, mit Zuziehung von 2 M.-G. Wasser (von denen das eine das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt), zu einem leicht löslichen Doppelsalze.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$, 1 M.-G. NH_3 und
1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (NH_4O + \bar{T}) + HO$.

2358 Theile Weinstein bedürfen also 2130 Theile Ammoniak-liquor von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 pCt. reines Ammoniak); ein kleiner Ueberschuss des letztern muss aber genommen werden, weil bei dem nachherigen Erwärmen wieder ein Theil entweicht. Die Sättigung des Weinstein's erfolgt, wenn dieser fein gepulvert war, vollständig in der Kälte, das neugebildete Doppelsalz kann sich aber, wegen Mangel an hinreichendem Wasser, nicht aufgelöst erhalten, schlägt sich daher zum Theil wieder nieder. Um diesen ausgeschiedenen Theil wieder aufzulösen, wird das Ganze nach der kalten Digestion nicht erst mit Wasser verdünnt, sondern erwärmt, was den Vortheil gewährt, dass die heiss filtrirte Lösung sogleich beim Erkalten, ohne abgedampft zu werden, einen grossen Theil des Doppelsalzes absetzt. Eine vollständige Auflösung darf man aber wegen des im Weinstein stets vorhandenen weinsteinsäuren Kalks nicht erwarten, daher die Nothwendigkeit des Filtrirens. Ein kleiner Theil des weinsteinsäuren Kalks löst sich indessen mit auf, scheidet sich aber beim nachherigen Erwärmen der Mutterlaugen ziemlich vollständig aus, so dass eine Verunreinigung der Krystalle mit weinsteinsäurem Kalke nicht leicht zu befürchten ist. Während des Abrauchens entweicht immer ein Theil Ammoniak, daher die Mutterlaugen jedesmal wieder gesättigt werden müssen, aber, um dieselben nicht neuerdings zu verdünnen, mit trockenem kohlen-säurem Ammoniak. Wegen dieser so leichten Zersetzbarkeit der Verbindung, welche mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt, dürfen die Laugen nicht bis zum Kochpunkte erhitzt, auch die Krystalle nicht in der Wärme getrocknet werden.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsäure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Prüfung. Der Ammoniakweinstein bildet wasserhelle vier- bis sechsseitige rhombische Säulen, riecht schwach nach Ammoniak und schmeckt kühlend, stechend, hintennach ammoniakalisch. An der Luft verwittert er unter Verlust von Ammoniak und Wasser. In der Hitze schmilzt er, entwickelt Ammoniak, Wasser, später brenzliche Produkte, und hinterlässt kohlenensaures Kali nebst Kohle. Er löst sich in 2 Theilen kaltem Wasser, und in weniger als seinem gleichen Gewichte kochendem. Die Lösung reagirt neutral. Mögliche Verunreinigungen dieses Präparats sind die beim gereinigten Weinstein angeführten, nemlich: Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Salzsäure, Schwefelsäure.

Kalium oxydatum tartaricum boraxatum.

(*Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis. Boraxweinstein.*)

Formel: $3(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{NaO} + \bar{\text{T}}) + 2(\text{BO}_3 + \bar{\text{T}}) + 3\text{HO}$.

Bereitung. In einem porcellanenen Gefässe bringe man 12 Theile Wasser fast zum Sieden, setze 1 Theil Borax, und, nachdem dieser sich aufgelöst hat, 3 Theile feingepulverten gereinigten Weinstein hinzu und digerire das Ganze mehrere Stunden hindurch oder überhaupt so lange in gelinder Wärme, bis auch der Weinstein ziemlich vollständig aufgelöst ist. Hierauf giesse man die Solution in ein cylindrisches Gefäss, ersetze das verdunstete Wasser, überlasse sie einer eintägigen Ruhe, dekantire und filtrire das Klare von dem Bodensatze ab, verdunste es in einer porcellanenen Schaal anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im Sand- oder Wasserbade unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel entweder so weit, bis die Masse sich in Fäden zieht und nicht mehr an den Händen festklebt, worauf man sie in dünne Schichten ausgebreitet bei gelinder Wärme austrocknet; — oder gleich so weit, bis die glasige Masse in ein weisses Pulver verwandelt worden ist, und hebe das Pulver in gut verstopften Gläsern auf. Die Ausbeute kommt dem Gewichte des in Arbeit genommenen Weinsteins fast gleich.

Vorgang. Die Eigenschaft des Borax = $\text{NaO} + 2 \text{BO}_3 + 10 \text{HO}$, mit dem sonst so schwerlöslichen Weinstein eine leichtlösliche Verbindung zu geben, berechtigt zu der Annahme, dass darin der Weinstein nicht mehr als solcher vorhanden sey. 1 Theil Borax und 3 Theile Weinstein entsprechen ziemlich genau 1 M.-G. und 3 M.-G. Denkt man sich das Kali als neutrales weinsteinsaures Kali, so lassen sich die übrigen 3 M.-G. Weinsteinsäure in der Art auf die Bestandtheile des Borax vertheilen, dass das Natron 1 M.-G., die Boraxsäure aber 2 M.-G. Weinsteinsäure bekommt. Die letztere Verbindung, worin die Boraxsäure als Basis fungirt, existirt nicht bloss im Reiche der Hypothesen, sondern man weiss, dass sich die Boraxsäure mit der Weinsteinsäure in mehrern Verhältnissen chemisch vereinigen kann. In das Tripelsalz geht auch das Wasser des Weinstein ein, und der Process lässt sich demnach in folgender Formel ausdrücken:
 3 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}} + (\text{HO} + \overline{\text{T}})$ und 1 M.-G. $\text{NaO} + 2 \text{BO}_3 + 10 \text{HO}$ bilden:
 1 M.-G. $3 (\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{NaO} + \overline{\text{T}}) + 2 (\text{BO}_3 + \overline{\text{T}}) + 3 \text{HO}$
 und 10 M.-G. HO.

7074 Theile Weinstein bedürfen also 2383 Theile krystallisirten Borax. Die Auflösung des Weinstein erfolgt selbst in der Wärme nicht auf einmal, sondern erst durch mehrstündige Digestion, auch, wegen seines Gehalts von weinsteinsäurem Kalk, niemals ganz vollständig; letzterer wird durch Absetzenlassen und Filtriren getrennt. Das Eindampfen der Solution darf nicht bloss bis zu dem Punkte geschehen, wo die Masse gummiartig, glasig und in der Kälte brüchig erscheint, sondern diese muss in ein weisses Pulver zerfallen seyn, weil sonst jene glasigen Stücke selbst in gut verschlossenen Gefässen nach und nach so fest zusammenbacken, dass sie, ohne das Gefäss zu zerschlagen, nicht wieder herausgebracht werden können. Metallene, also auch zinnerne Geschirre muss man bei der Darstellung dieses Präparats nicht anwenden, denn sie werden davon angegriffen.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsäure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Prüfung. Der Boraxweinstein bildet eine gelblichweisse, amorphe (gummige) Masse, völlig ausgetrocknet aber ein weisses Pulver, welches geruchlos ist und angenehm sauer, etwas bitterlich schmeckt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Wasserdämpfe und brenzliche Produkte, und hinterlässt ein Gemenge von Borax,

kohlensaurem Kali und Kohle. Wasser löst in der Kälte sein gleiches Gewicht, in der Hitze noch weit mehr von dem Salze auf; die Lösung reagirt stark sauer. Weingeist nimmt nur eine ganz geringe Menge davon auf. Die Ausmittelung von Verunreinigungen geschieht wie beim Kali tartaricum.

Unter dem Namen Tartarus boraxatus francogalicus (französischer Boraxweinstein) existirt ein ähnliches Präparat, welches in Frankreich gesetzlich vorgeschrieben ist und auch hier und da bei uns angewandt wird. Nach dem französischen Codex soll auf 5 Theile gereinigten Weinstein 1 Theil krystallisirte Boraxsäure genommen werden; die übrige Behandlung geschieht ganz so wie oben. Die Ausbeute wird dem Gewichte des angewandten Weinstein ziemlich gleich seyn.

Vorgang. 5 Theile Weinstein und 1 Theil krystallisirte Borsäure lassen sich auf kein einfaches stöchiometrisches Verhältniss zurückführen; am nächsten kommen 3 M.-G. Weinstein = 7074 Theile und 2 M.-G. Borsäure = 1544 Theile. In der Voraussetzung, dass der Weinstein die Hälfte seiner Säure an die Borsäure abgiebt, erhält man dann folgende Formel:

3 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 2 M.-G. $BO_3 + 3 HO$
bilden:

1 M.-G. $3 (KO + \bar{T}) + (2 BO_3 + 3 \bar{T})$ und 9 M.-G. HO .

Man könnte sich auch (was noch wahrscheinlicher ist) bei dem angegebenen Mengenverhältniss den Process so denken, dass 2 M.-G. Weinstein und 2 M.-G. Borsäure sich chemisch miteinander vereinigen, und das dritte M.-G. Weinstein als solchen auflösen, wonach also

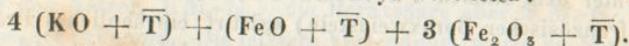
2 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (BO_3 + \bar{T})$, 1 M.-G. $(KO + \bar{T})$
+ $(HO + \bar{T})$ und 8 M.-G. HO
resultiren würden.

Prüfung. Der mittelst Borsäure bereitete Boraxweinstein zeigt die grösste Uebereinstimmung mit dem erstern Präparate, wird jedoch nicht feucht an der Luft.

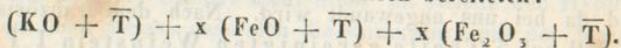
Kalium oxydatum tartaricum ferratum.

*(Tartarus ferratus seu martialis, Globuli tartari martiali.
Weinsteinsäures Eisenoxyduloxyd-Kali, Eisenweinstein, Eisen-
oder Stahlkugeln.)*

Formel des mit Eisenoxyd bereiteten :



Formel des mit metall. Eisen bereiteten :



Bereitung. a) *Mittelst Eisenoxyd.* 16 Theile Eisen-
vitriol verwandle man auf die in dem Artikel „Ferrum oxyda-
tum hydraticum“ f, angegebene Weise in Oxydsalz, schlage das
Oxyd mit kohlsaurem Kali nieder, wasche den Nieder-
schlag durch Absetzenlassen und Dekantiren sorgfältig aus, giesse
den braunen Brei in eine porcellanene Schaale, setze ihm 12 Th.
gepulverten gereinigten Weinstein hinzu, und rauche
das Ganze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe oder
porcellanenen Spatel anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im
Sand- oder Wasserbade zur Consistenz eines weichen Extrakts
ab. Nach dem Erkalten giesse man auf das Extrakt 36 Theile
Wasser, lasse dasselbe 1 Stunde lang unter fleissigem Agitiren
bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, filtrire hierauf, wasche
den im Filter gebliebenen Rückstand mit etwas Wasser nach,
rauche die klare braungelbe Flüssigkeit vorsichtig in gelinder
Wärme zur Trockne ab, zerreibe die harzartige Masse noch warm,
und verwahre sie in einem verschlossenen Glase. Die Ausbeute
kommt dem Gewichte des Weinstein ohngefähr gleich.

b) *Mittelst metallischem Eisen.* (*Bereitung der Stahlkugeln.*)
In eine flache steinzeugene oder porcellanene Schüssel wiege man
6 Theile gepulverten gereinigten (oder, wenn die Lan-
despharmakopoe es erlaubt, rohen) Weinstein und 1 Theil
reine Eisenfeile, setze so viel Wasser hinzu, dass ein
dünner Brei entsteht, überlasse das Ganze, unter fleissigem
Umrühren mit einem hölzernen Spatel von Buchenholz, im Som-
mer anfangs der gewöhnlichen Lufttemperatur, später d. h. nach
etwa 8 Tagen einer gelinden Wärme, im Winter aber sogleich
der Einwirkung einer gelinden Wärme (auf einem geheizten
Stubenofen oder in einer Trockenstube), und erneuere das ver-

dunstete Wasser so oft es nöthig seyn wird, d. h. so oft der Brei eine steife Consistenz angenommen hat. Die Masse bekommt nach und nach eine dunkle Farbe und wird auf der Oberfläche schwarz; so lange die untern Schichten noch eine hellere (graue) Farbe zeigen, was beim Umarbeiten leicht wahrgenommen werden kann, muss die Digestion fortgesetzt und diese erst dann als beendigt angesehen werden, wenn der Brei durch und durch eine gleichmässige schwarze Farbe angenommen hat. Dieser Zeitpunkt tritt, je nach der Quantität des in Arbeit genommenen Materials, in 2—4 Wochen ein. Nun bringe man die Masse in einen gusseisernen Kessel, und verdunste sie bei gelindem Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren entweder sogleich zur Trockne, oder so weit, dass sie sich zu Kugeln formen lässt, mache letztere, wie es meist gebräuchlich ist, 2 Loth schwer, und setze dieselben zur vollständigen Austrocknung einer mehrtägigen gelinden Wärme aus. Das in Pulver oder in Kugeln gebrachte Präparat hebe man in einem verschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt ebensoviel oder etwas weniger als die angewandten Materialien, Weinstein und Eisen, zusammen genommen.

Vorgang. a) Die Darstellung des Eisenoxyds bedarf nach dem, was in dem betreffenden Artikel darüber gesagt worden, keiner weitern Erklärung. 16 Theile Eisenvitriol liefern $4\frac{1}{2}$ Th. wasserfreies Eisenoxyd, denn 2 M.-G. des erstern = 3448 Th. entsprechen 1 M.-G. des letztern = 978. Der Weinstein nimmt vermöge seines zweiten M.-G. Säure das feuchte Eisenoxydhydrat in der Wärme ziemlich leicht auf und stellt damit eine braun-gelbe Flüssigkeit dar; in dieser Auflösung befindet sich aber das Eisen nicht mehr als blosses Oxyd, sondern ein Theil desselben hat sich in dem Momente der Einwirkung des Weinstains in Oxydul verwandelt. Aus der Analyse der Verbindung ergab sich, dass der Process in der Art vor sich geht, dass von 7 M.-G. Eisenoxyd 1 M.-G. den dritten Theil seines Sauerstoffs, also 1 M.-G., abgiebt, wodurch 2 M.-G. Oxydul entstehen. Der in Freiheit gesetzte Sauerstoff entweicht, — wenigstens habe ich kein Produkt (weder Kleesäure, noch Ameisensäure, noch Kohlensäure) auftreten sehen, was auf eine Oxydation der Elemente der Weinstainsäure schliessen liesse. Die beiden M.-G. Eisenoxydul und die übrigen 6 M.-G. Eisenoxyd werden von 8 M.-G. Weinstein aufgenommen und stellen damit ein Doppel- oder vielmehr Tripelsalz von neutralem weinsteinsaurem Kali, neutralem weinsteinsaurem Eisenoxydul und basisch weinsteinsaurem Eisenoxyde dar.

7 M.-G. Fe_2O_3 bilden:

6 M.-G. Fe_2O_3 , 2 M.-G. FeO und 1 M.-G. O .

Ferner: 8 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{HO} + \overline{\text{T}})$, 6 M.-G. Fe_2O_3
und 2 M.-G. FeO bilden:

2 M.-G. $4 (\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{FeO} + \overline{\text{T}}) + 3 (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \overline{\text{T}})$
und 8 M.-G. HO .

18864 Theile Weinstein nehmen also 6846 Theile Eisenoxyd, oder 12 Theile des erstern beinahe $4\frac{1}{2}$ Theile des letztern auf. Das Abrauchen bis zum Extrakt geschieht theils, um die Einwirkung des Weinstein auf das Eisenoxyd recht lange dauern zu lassen, theils, um beim nachherigen Wiederaufnehmen in Wasser den im Weinstein stets vorhandenen weinsteinsäuren Kalk möglichst vollständig zu beseitigen. Wegen dieses Kalkgehalts fällt auch die Ausbeute (wie bei den vorigen mit Weinstein bereiteten Präparaten) stets etwas geringer aus als sie sollte. Durch die Filtration wird auch das im geringen Ueberschuss vorhandene Eisenoxyd entfernt.

b) Kommen Weinstein, metallisches Eisen und Wasser miteinander in Berührung, so erfolgt schon in der Kälte eine Einwirkung; das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Oxydul, der Wasserstoff des Wassers entweicht als Gas (daher das Aufblähen der Masse), und das Eisenoxydul tritt an das zweite M.-G. Weinsteinsäure des Weinstein, einen weissen pulverigen Niederschlag bildend, während das neu erzeugte neutrale weinsteinsäure Kali aufgelöst bleibt.

1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{HO} + \text{T})$ und 1 M.-G. Fe bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}}$, 1 M.-G. $\text{FeO} + \overline{\text{T}}$ und 1 M.-G. HO .

2358 Theile saures weinsteinsäures Kali bedürfen also eigentlich nicht mehr als 339 Theile Eisen; da aber das letztere stets etwas Kohlenstoff und Silicium enthält, so muss etwas mehr genommen werden, nicht aber 1 Th. Eisen auf 4 Th. Weinstein, wie die Pharmakopöen vorschreiben, denn in diesem Falle bleibt wenigstens der vierte Theil des Eisens unangegriffen. Die soeben beschriebene Reaction ist jedoch nur das erste Stadium des Processes, denn derselbe schreitet unaufhaltsam weiter fort und tritt ins zweite Stadium, noch ehe das erste durch die ganze Masse hindurch vollständig erreicht ist. Sobald sich nemlich etwas Eisenoxydul gebildet hat, und dasselbe in schwerlösliches weinsteinsäures Eisenoxydul übergegangen ist, nimmt dieses aus der Luft noch Sauerstoff auf, verwandelt sich (zum Theil) in Oxydsalz und tritt mit einer Portion des neutralen weinsteinsäuren Kalis in

Verbindung, was sich beides durch den Uebergang der anfangs wasserhellen Flüssigkeit ins Grünlichgelbbraune und endlich ins Schwarze kund giebt. Das schwerlösliche weinsteinsäure Eisenoxydul wird also durch den theilweisen Uebergang in Oxydsalz, und durch die Vereinigung mit einer Portion weinsteinsaurem Kali löslicher, diese Umwandlung erfolgt aber langsam, so dass selbst dann, wenn aller Weinstein zersetzt ist, noch immer eine beträchtliche Menge Oxydulsalz vorhanden und in der Flüssigkeit nicht gelöst, sondern nur suspendirt bleibt. Dieser Niederschlag enthält aber auch Kali, nemlich eine der löslichen analoge, aber eisenreichere Verbindung von weinsteinsaurem Kali mit weinsteinsaurem Eisenoxyduloxyd. Gleichzeitig mit der höhern Oxydation des Eisens trennt sich von dem neutralen weinsteinsäuren Eisenoxydul die Hälfte der Weinsteinsäure:

2 M.-G. $\text{FeO} + \bar{\text{T}}$ und 1 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \bar{\text{T}}$ und 1 M.-G. $\bar{\text{T}}$,

und zerlegt sich in flüchtige Produkte; es verschwindet also bei längerer warmer Digestion gegen $\frac{1}{4}$ der im Weinstein befindlichen Säure, daher die Ausbeute an gutausgetrocknetem Produkte gewöhnlich weniger beträgt als die Materialien. Der Brei selbst besitzt nun eine schwarze Farbe, und liefert mit dem darin befindlichen Niederschlage abgedampft eine schwarze glänzende Masse, welche den Namen Stahlkugeln führt. Untersucht man das Präparat in diesem Zustande, so findet man, dass sich etwa $\frac{2}{3}$ bis höchstens $\frac{3}{4}$ davon in Wasser auflösen; die Auflösung ist schwarz, der Rückstand heller oder dunkler grünlichgrau. Letzterer enthält, wenn auf 6 Th. Weinstein, statt 1 Th. Eisen, die gewöhnlich vorgeschriebene Menge von $1\frac{1}{2}$ Th. genommen war, wie schon erwähnt, stets eine gewisse Menge metallisches Eisen, die sich aber, je länger man die Digestion fortsetzt, immer mehr vermindert. Diese Verminderung besteht nicht etwa darin, dass sich noch mehr weinsteinsaures Eisen erzeugt, sondern das auf 1 M.-G. Weinstein über 1 M.-G. vorhandene Eisen erleidet dieselbe Veränderung, wie, wenn es unter Wasser an die Luft gestellt wird, d. h. es verwandelt sich nach und nach in schwarzes Oxyduloxyd, bleibt dem weinsteinsäuren Eisenoxydul (oxyd)-Kali beigemischt und trägt hauptsächlich zu der dunkeln Farbe des beim Behandeln der Stahlkugeln mit Wasser unlöslich bleibenden Rückstandes bei. — Die (schwarze) Farbe der Auflösung rührt nicht, wie man gewöhnlich annimmt, von einem Gehalte an Gerbestoff (also gerbesaurem Eisen) oder von sonsti-

gen Unreinigkeiten im Weinstein her, denn der gereinigte Weinstein verhält sich in dieser Beziehung wie der rohe, in welchem letztern ich, beiläufig gesagt, auch keinen Gerbestoff finden konnte *); sondern die Ursache jener schwarzen Farbe ist in dem eigenthümlichen Verhältniss zu suchen, in welchem sich das weinsteinsäure Eisenoxydul mit weinsteinsäurem Eisenoxyd und weinsteinsäurem Kali verbunden befindet, und zwar ist es die, im Vergleich zu der Verbindung a, verhältnissmässig grössere Menge von weinsteinsäurem Kali, welche die dunklere Färbung bedingt. Die schwarze Solution enthält aber noch einen gewissen Theil der grünen, in reinem Wasser fast unlöslichen Verbindung, denn, wenn man zur Trockne abraucht, so scheidet sich dieselbe schon während des Verdunstens als einzelne aufgequollene Massen ab, und beim Wiederauflösen und Filtriren bleibt ein ziemlicher Theil davon auf dem Filter zurück. Erst nach mehrmaliger Wiederholung des Abrauchs und Wiederauflösens bekommt man eine Solution, die durch Verdunstung eine schwarze, glänzende, in Wasser vollkommen lösliche Masse liefert.

Die verschiedenen, durch Behandlung der Stahlkugeln mit Wasser und wiederholtes Verdunsten der Auflösung erhaltenen Rückstände sind sich in ihrer Zusammensetzung ziemlich gleich und enthalten sämmtlich: Kali, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Weinsteinsäure. Die schwarze Solution ist reicher an Oxydsalz als jene Rückstände, aber in ihrer Zusammensetzung nicht constant, d. h. sie enthält, je nach der bei der Digestion angewandten Temperatur und Zeitdauer eine grössere oder geringere Menge neutrales weinsteinsäures Kali nebst demjenigen weinsteinsäuren Eisenoxyduloxyd-Kali, wie es nach der in a beschriebenen Methode erhalten wird. Wird z. B. die Digestion ohne Unterstützung von Wärme vorgenommen, so bekommt man eine an freiem weinsteinsäurem Kali reiche, lösliche Verbindung, die Feuchtigkeit anzieht. Aus diesem Grunde muss die Masse in der Wärme digerirt werden, damit das Präparat sich an der Luft trocken erhält. — Eine genaue rationale Formel der Stahlkugeln lässt sich daher, auch abgesehen von etwa *beigemengtem* Eisenoxyduloxyd und metallischem Eisen, kaum geben, ohne sich in eine lange Reihe von Verbindungen zu verlieren, deren jeweilige Zusammensetzung wiederum von der Dauer der Operation selbst

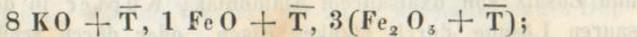
*) Gerbestoff könnte nur dann in das Präparat gelangen, wenn man sich eines Spatels von Eichenholz bediente.

und vielen andern Zufälligkeiten (Einfluss der Luft, der Wärme, Dauer des Auswaschens u. s. w.) abhängt.

Die durch Abdampfen der durch kalte Digestion bereiteten rohen, filtrirten Solution erhaltene hygroskopische Masse fand ich zusammengesetzt aus:



die durch wiederholtes Abdampfen und Wiederauflösen gereinigte, luftbeständige Masse aus:



den beim Auflösen der rohen Masse in Wasser erhaltenen Rückstand aus: $2 (\text{KO} + \bar{\text{T}}) \text{ Fe}_2 + \bar{\text{T}}$ (letzteres Eisen aus Oxydul und Oxyd in unbestimmtem Verhältniss bestehend).

Prüfung. a) Das mit Eisenoxyd bereitete weinsteinsäure Eisenoxyduloxyd-Kali ist eine braungelbe harzartige spröde Masse, die zerrieben ein grünlichgelbes, amorphes Pulver darstellt. Es besitzt keinen Geruch, und einen milden, süsslich eisenhaften Geschmack. An der Luft zieht das Pulver nach mehrtägigem Liegen etwas Wasser an, und vereinigt sich zu einem braungelben, firnissartigen Ueberzuge, der übrigens trocken und spröde ist und sich nicht weiter verändert. In starker Hitze zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Weinstein und hinterlässt eine röthliche Masse — ein Gemenge von Eisenoxyd und kohlen-saurem Kali. Vom Wasser wird es sehr leicht und vollständig zur dunkelgelbbraunen Flüssigkeit aufgelöst, welche sauer reagirt. Weingeist nimmt es nicht auf. Eine etwaige Verunreinigung mit Kalk, von kalkhaltigem Weinstein herrührend, wird durch oxalsaures Ammoniak entdeckt; Kupfer durch einen blanken Eisenstab.

b) Die Stahlkugeln besitzen eine glänzende schwarze Farbe, das Pulver davon ist graugrünlich-schwarz. Ihr Geschmack und ihr Verhalten in der Hitze gleicht dem des reinen Eisenweinsteins. An der Luft ziehen sie etwas Wasser an, jedoch nicht in dem Grade, dass sie dadurch merklich feucht werden. Wasser löst nur etwa $\frac{2}{3}$ des Präparats auf; der unlösliche, aber in verdünnter Salzsäure mit dunkelgelber Farbe leicht lösliche Rückstand ist mehr oder weniger braungrün und besteht, ausser etwa beigemengtem (bei der Bereitung überschüssig zugesetzten) metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd, aus weinsteinsäurem Eisenoxyduloxyd-Kali, worin verhältnissmässig mehr Oxydulsalz als in der Verbindung a; die wässrige Lösung ist schwarz (grünlich-schwarz) und enthält eine an Oxydsalz reichere Verbindung (als

der Rückstand), entsprechend der Verbindung a, aber mehr weinsteinsaures Kali, als diese, einschliessend. Metallisches Eisen giebt sich an dem beim Zusammenreiben des Pulvers mit sehr verdünnter Salzsäure bleibenden, metallglänzenden Rückstande zu erkennen, sowie dadurch, dass die Kugeln nach längerem Liegen an der Luft Rostflecke bekommen. Kalk entdeckt man am besten durch Glühen, welches den weinsteinsauren Kalk in kohlen-sauren verwandelt, Behandeln der Masse mit Essigsäure und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak; Kupfer in der essig-sauren Lösung durch blankes Eisen, oder durch Schütteln der geglüheten Masse mit Aetzammoniak.

Kalium oxydatum tartaricum natronatum.

(*Tartarus natronatus*, *Sal Seignette*. Weinsteinsaures Kalinatron, Natronweinstein, Seignettesalz).

Formel: $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{NaO} + \bar{\text{T}}) + 8 \text{HO}$.

Bereitung. 3 Theile krystallisirtes kohlen-saures Natron löse man in einem bleiernen oder auch gut verzinn-ten kupfernen Kessel in 20 Theilen kochenden Wassers auf, und setze der kochenden Lösung unter beständigem Unrühren mit einem porcellanen oder hölzernen Spatel so lange feingepulverten gereinigten Weinstein hinzu, bis die alkalische Reaction *beinahe* ganz verschwunden ist. 4 Theile Weinstein reichen in der Regel dazu aus. Die Flüssigkeit verdünne man noch mit 15 Theilen Wasser, giesse sie in einen irdenen Hafen und lasse sie 3 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf filtrire man dieselbe (was nöthigenfalls durch Klären mit Eiweiss, s. Kali tart. neutrale, befördert wird), rauche das Filtrat in einem blanken eisernen Kessel so weit ab, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Spuren von Krystallisation zeigt, giesse es in steinzeugene Schüsseln und stelle diese an einen kühlen Ort. Die nach 1—2 Tagen angeschossenen Krystalle befreie man von der Mutterlauge und lasse sie, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft oder mit Unterstützung einer ganz gelinden Wärme trocknen; die Mutterlauge aber verdunste man noch so oft, als Salz heraus krystallisirt. Die letzten Anschüsse sind

gewöhnlich gelblich gefärbt und müssen umkrystallisirt werden; beträgt ihre Menge indessen nicht viel, so hebt man sie zweckmässiger bis zur nächsten Bereitung des Präparats auf. Man erhält durchschnittlich $4\frac{1}{2}$ Theile Seignettesalz.

Vorgang. Ganz derselbe wie bei Kali tart. neutrale; das Natron sättigt das zweite M.-G. der im Weinstein enthaltenen Säure, und die Kohlensäure entweicht. Das neuentstandene weinsteinsaure Natron aber bildet mit dem neutralen weinsteinsäuren Kali (und einer Portion Wasser) ein leicht krystallisirendes Doppelsalz.

1 M.G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{HO} + \overline{\text{T}})$ und 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{CO}_2$
+ 10 HO bilden:

1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{NaO} + \overline{\text{T}}) + 8 \text{HO}$, 1 M.-G. CO_2
und 3 M.-G. HO.

2358 Theile Weinstein bedürfen also 1786 Theile krystallisirte Soda zur Sättigung; diese Gewichts-Verhältnisse variiren aber je nach dem Grade der Unreinheit der Salze (weinsteinsäurer Kalk im Weinstein und schwefelsaures Natron in der Soda). Durch die Krystallisation wird das Doppelsalz von den fremden Salzen befreiet, das schwefelsaure Natron in die Mutterlauge übergeführt, und derjenige Theil des weinsteinsäuren Kalks, welcher nicht schon gleich nach der Sättigung herausgefallen, während des Abdampfens der Mutterlauge niedergeschlagen. Im Uebrigen verweise ich auf den Artikel „Kali tart. neutrale.“

Enthält der Weinstein viel Traubensäure, so erleidet man einen namhaften Verlust an krystallisirtem Natronweinstein und bekommt dafür eine grosse Menge schmieriger Mutterlauge, denn die Traubensäure bildet mit Kali und Natron kein Doppelsalz.

Prüfung. Der Natronweinstein bildet wasserhelle, meist anscheinliche, gerade rhombische, 6—12seitige Säulen. Er ist geruchlos und schmeckt milde salzig, kühlend. An der Luft verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im Sommer zeigt er, doch nur in höchst geringem Grade, Neigung zum Verwittern; in gelinder Wärme schmilzt er in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest, schmilzt in stärkerer Hitze abermals, zersetzt sich gleich dem weinsteinsäuren Kali, und hinterlässt ein Gemenge von kohlenurem Kali, kohlenurem Natron und Kohle. 1 Theil des Salzes löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser auf; von kochendem bedarf es kaum sein gleiches Gewicht; die Lösung reagirt neutral. Weingeist nimmt nur Spuren davon auf. Mögliche Verunreinigungen sind: Eisen, Kupfer, Thonerde,

Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Salzsäure und werden wie bei Kali tart. erkannt. Eine *Verwechslung* mit Alaun giebt sich durch den süßlich zusammenziehenden Geschmack und die saure Reaction des letztern kund, und Borax schmeckt und reagirt deutlich alkalisch. Alaun, sowie Borax schmelzen in der Wärme ebenfalls in ihrem Krystallwasser, blähen sich dann aber zu einer *weissen* schwammigen Masse auf, die in stärkerer Hitze wieder zusammensintert, *ohne schwarz zu werden*.

Kalium oxydatum tartaricum stibiatum.

(*Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*. *Antimonoxydhaltiges weinsteinsaures Kali*, *Brechweinstein*).

Formel: $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \bar{\text{T}}) + 2\text{HO}$.

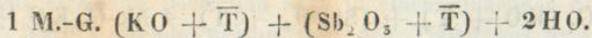
Bereitung. 5 Theile feingepulverten gereinigten Weinstein und 4 Th. reines Antimonoxyd (s. diesen Artikel) übergiesse man in einem 50 Theile Wasser fassenden gläsernen Kolben oder in einer ebenso geräumigen porcellanenen Schale (bei grössern Mengen in einem bleiernen Kessel) mit 6 Theilen reinem Wasser, digerire das Ganze bei einer Wärme von 60—80° R., unter fleissigem Umschütteln oder Umrühren mit einem porcellanenen Spatel und nöthigenfalls unter zuweiliger Ersetzung des verdampften Wassers, 1—3 Stunden lang, setze hierauf noch 30 Theile Wasser hinzu, koche $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch und filtrire noch heiss in ein gläsernes oder porcellanenes Geschirr. Die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, verdunste letztere zur Hälfte, filtrire, lasse das Filtrat krystallisiren, und wiederhole das Abdampfen u. s. w. so lange, als noch Salz anschießt. Wenn die Mutterlauge keine Krystalle mehr liefern und stark sauer reagiren sollte, so verdünne man sie mit Wasser, sättige sie durch Digestion mit einer neuen Quantität Antimonoxyd, filtrire und verdunste abermals zur Krystallisation. Sämmtliche Krystalle lasse man, auf Papier ausgebreitet, an der Luft trocken werden, zerreibe sie hierauf fein, schüttele das Pulver in einer Flasche mit seiner fünfzehnfachen Menge reinen Wassers 1 Tag lang, filtrire die Auflösung,

und befördere sie durch Verdunsten u. s. w. zur Krystallisation. Das so gereinigte und getrocknete Salz hebe man in einem verschlossenen Glase auf. Es wird 6—7 Theile wiegen.

Das noch hie und da zur Darstellung des Brechweinsteins vorgeschriebene Vitrum antimonii liefert ein schlechtes Präparat, muss daher nicht genommen werden. — Der Methode, Schwefelantimon, Salpeter und Schwefelsäure miteinander zu erhitzen, die Masse auszuwaschen und den Rückstand mit Weinstein zu behandeln, kann ich keinen Vorzug vor der oben mitgetheilten geben.

Vorgang. Gleichwie vom Natron, Ammoniak, wird auch vom Antimonoxyd das zweite M.-G. Säure des Weinsteines gesättigt und ein Doppelsalz erzeugt von neutralem weinsteinsaurem Kali und (basischem) weinsteinsaurem Antimonoxyd, welches im krystallisirten Zustande noch 2 M.-G. Wasser enthält.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 1 M.-G. $Sb_2O_3 + HO$
bilden:



2358 Theile Weinstein nehmen also 2028 Th. Antimonoxydhydrat auf. Die Digestion muss anfangs in Breiform geschehen, damit die Theile in nähere Berührung miteinander kommen, erst später, wenn das Doppelsalz gebildet ist, kocht man, um dasselbe aufzulösen, mit einer grössern Menge Wasser und filtrirt noch heiss, worauf beim Erkalten ein grosser Theil des Salzes sogleich heraus krystallisirt. Eine ganz vollständige Auflösung des Breies erhält man niemals; der Rückstand ist entweder weinsteinsaurer Kalk, wenn, wie gewöhnlich, der Weinstein kalkhaltig war, oder überschüssig zugesetztes Antimonoxyd (dessen quantitatives Verhältniss zum Weinstein sich nur bei vollkommener Reinheit des letztern genau bestimmen lässt) oder beide zugleich. Die letzten Anschüsse von Brechweinstein sind mitunter gelblich gefärbt, was von einer Spur Eisen herrührt. Zuweilen erhält man nach 2—3 maliger Krystallisation eine syrupdicke Mutterlauge, welche sehr sauer reagirt und keine Krystalle mehr liefert. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes von neutralem weinsteinsaurem Kali und neutralem weinsteinsaurem Antimonoxyd = $(KO + \bar{T}) + (Sb_2O_3 + 3\bar{T})$ und findet ihre Erklärung in einem Ueberschusse von Weinstein; sie bedingt andererseits das Auftreten von *freiem* neutralem weinsteinsaurem Kali, denn

3 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{HO} + \overline{\text{T}})$ und 1 M.-G. Sb_2O_3 bilden:
 1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\overline{\text{T}})$, 2 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}}$
 und 3 M.-G. HO .

Um diese Mutterlauge wieder zu gut zu machen, verdünnt man sie mit Wasser und kocht sie mit einer neuen Quantität Antimonoxyd, wodurch das neutrale weinsteinsäure Antimonoxyd in basisches verwandelt und alles noch vorhandene weinsteinsäure Kali gleichfalls in Brechweinstein übergeführt wird.

1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\overline{\text{T}})$, 2 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}}$
 und 2 M.-G. Sb_2O_3 bilden:

3 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \overline{\text{T}})$.

Man könnte auch die Mutterlauge geradezu mit kohlen-säurem Kali sättigen; hiedurch verliert man aber viel weinsteinsäures Kali, denn:

1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\overline{\text{T}})$, 2 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}}$
 und 2 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ bilden:

1 M.-G. $(\text{KO} + \overline{\text{T}}) + (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \overline{\text{T}})$, 4 M.-G. $\text{KO} + \overline{\text{T}}$
 und 2 M.-G. CO_2 .

Das nochmalige Auflösen sämmtlichen Salzes in kaltem Wasser hat hauptsächlich zum Zweck, die letzten Antheile von weinsteinsäurem Kalk, aber auch, etwaige Spuren von Kupfer und Eisen durch Umkrystallisiren zu entfernen.

Prüfung. Der Brechweinstein krystallisirt in wasserhellen geraden rhombischen (nicht tesseralen) Octaëdern, welche keinen Geruch, und einen schwach süßlichen, hintennach eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. An der Luft werden die Krystalle durch Verlust von Wasser undurchsichtig porcellanartig und mürbe, und zerbröckeln bei der geringsten Erschütterung in kleine Stücke. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, zerspringen die Krystalle und verlieren, ohne vollständig zu schmelzen, unter Prasseln ihr Wasser; fast gleichzeitig färbt sich das Salz, zersetzt sich unter Entwicklung brenzlicher Produkte und wird schwarz; die kohlige Masse ist ein Gemenge von kohlen-säurem Kali, reducirtem Antimon und Kohle; erhitzt man sie an der Luft, so verglimmt die Kohle; das Antimon schmilzt zu Kügelchen zusammen, oxydirt sich aber gleichzeitig zum Theil wieder, und stösst einen weissen Rauch von Antimonoxyd aus. Der Brechweinstein löst sich in 14 Theilen kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser auf; die Lösung reagirt sauer. Vom Weingeist wird er nicht aufgenommen. Die wässrige Auflösung darf von oxalsäurem Ammoniak,

Kaliumeisencyanür, Chlorbaryum und salpetersaurem Silber nicht getrübt werden. Entsteht durch oxalsaures Ammoniak eine Trübung, so ist Kalk vorhanden. Kaliumeisencyanür zeigt durch einen braunrothen Niederschlag Kupfer, durch einen blauen Eisen an; sind beide Metalle vorhanden, so ergiebt sich die Gegenwart des Kupfers unzweifelhaft durch die auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des Brechweinsteins entstehende blaue Färbung, die des Eisens durch die mittelst Schwefelcyankalium eintretende rothe Färbung (s. Bismuthum nitr.). Chlorbaryum würde Schwefelsäure, salpetersaures Silber Salzsäure anzeigen. — Eine Verunreinigung des krystallisirten Brechweinsteins mit Arsenik ist, selbst wenn das Antimonoxyd arsenhaltig seyn sollte, nicht zu befürchten, weil derselbe doch jedenfalls in der Mutterlauge bleiben würde. Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik kann übrigens am besten auf folgende Art geschehen: Etwa 1 Loth desselben reibe man fein, trockne das Pulver in der Wärme, vermenge es mit seinem gleichen Gewichte Salpeter, und trage das Gemenge nach und nach in einen glühenden Schmelztiegel. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde nehme man den Tiegel aus dem Feuer, lasse ihn erkalten, koche ihn mit Wasser aus, übersättige die trübe Flüssigkeit mit verdünnter reiner Schwefelsäure, rauche das Ganze bis beinahe zur Trockne ab, weiche die Masse wieder mit Wasser auf, filtrire und leite in das Filtrat einige Blasen Schwefelwasserstoffgas, nemlich nur so viel, dass es sich nach einigem Umschütteln noch durch den Geruch oder durch einen mit Bleiessig getränkten Streifen Papier zu erkennen giebt. Den durch das Schwefelwasserstoffgas erzeugten gelbrothen Niederschlag trenne man durch ein Filter, erhitze die klare Flüssigkeit so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff daraus entfernt ist; lasse erkalten, tröpfele so lange schwellige Säure hinein, bis diese noch nach mehrere Minuten langem Schütteln durch den Geruch wahrzunehmen ist, erhitze abermals, um diesen Ueberschuss wieder auszutreiben, und leite in die erkaltete Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nachdem dieselbe mit dem Gase gesättigt worden ist und 1 Tag, am besten an einem temperirten Orte, gestanden hat, sammle man den etwa entstandenen Niederschlag (hat sich kein Niederschlag gebildet, so ist der Brechweinstein frei von Arsen) auf einem Filter, wasche ihn aus, löse ihn hierauf in Aetzammoniak, indem man das im Trichter liegende Filter damit tränkt, sammle die ammoniakalische Solution auf einem Uhrglase, und verdunste sie zur Trockne. Den gelben Rückstand vermenge man innig mit seinem sechsfachen Gewichte in der

Wärme getrockneten neutralen oxalsauren Kalis, schütte das Gemenge in eine enge, unten geschlossene Glasröhre, und erhitze es über einer Spiritusflamme. Es wird sich nach und nach grau färben, zu schmelzen anfangen und einen Dampf entwickeln, der sich theils oberhalb der Probe als ein grauer glänzender Ring anlegt, theils aus der Röhre entweicht und einen knoblauchartigen Geruch verbreitet.

Diese zwar etwas umständliche, aber bei genauer Befolgung untrügliche Methode zur Auffindung des Arsen im Brechweinstein bezweckt vorzüglich die gänzliche Trennung des Antimons vom Arsen, ohne welche die Gegenwart des letztern, zumal bei grossem Ueberschuss des Antimons (wie hier), nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Bei der Verpuffung mit Salpeter verwandelt sich nemlich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure das Antimonoxyd in Antimonsäure und die etwa vorhandene arsenige Säure in Arsensäure, welche beide Säuren vom Kali gebunden werden. Die Elemente der Weinsteinsäure verwandeln sich in Kohlensäure und Wasser. Ein Theil dieser Kohlensäure tritt an denjenigen Theil Kali, welcher seine Salpetersäure vollständig verloren hat.

1 M.-G. $(\text{KO} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5)$ + $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5)$ und
3 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$ bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$, 6 M.-G. CO_2 , 4 M.-G. HO , 2 M.-G.
 $\text{KO} + \text{CO}_2$, 1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$ und 2 M.-G. N .

Es entweichen also: Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, und im Rückstande bleiben: antimonsaures Kali, kohlensaures Kali und salpetrighsaures Kali. 4158 Theile wasserfreier Brechweinstein erfordern also 3798 Theile Salpeter; der kleine Ueberschuss an Salpeter bei Anwendung gleicher Gewichtstheile schadet nicht, verschafft vielmehr die Gewissheit, dass vollständige Oxydation erfolgt, und verwandelt sich in der Glühhitze, durch Verlust von Sauerstoff, in salpetrighsaures Kali. Der Vorgang bleibt derselbe, wenn man sich in obigem Schema das Antimonoxyd theilweise durch arsenige Säure und die Antimonsäure theilweise durch Arsensäure ersetzt denkt. Beim Behandeln der geglüheten Masse mit überschüssiger Schwefelsäure tritt alles Kali an dieselbe, die Kohlensäure und salpetrige Säure entweichen, die Antimonsäure fällt fast vollständig nieder, und die etwa vorhandene Arsensäure bleibt nebst dem schwefelsauren Kali aufgelöst. Das Abdampfen bis nahe zur Trockne bezweckt die vollständige Austreibung der salpetrigen Säure. Leitet man nun in die durch Verdünnen der Masse mit Wasser und Filtriren erhaltene (wegen Ueberschuss an

Schwefelsäure saure) Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so schlägt sich zunächst nur die noch spurweise vorhandene Antimonsäure (als höchstes Schwefelantimon) nieder, die Arsensäure aber erst dann, wenn sie zu arseniger Säure reducirt worden ist. Diese Reduction bewirkt die schweflige Säure, indem sie sich in Schwefelsäure umwandelt.

1 M.-G. As_2O_5 und 2 M.-G. SO_2 bilden:

1 M.-G. As_2O_3 und 2 M.-G. SO_3 .

Bevor aber die schweflige Säure hinzugesetzt wird, muss der nach der Entfernung des Schwefelantimons noch in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff erst vollständig ausgetrieben seyn, weil sonst die Wirkung der erstern (der schwefligen Säure) sich zunächst auf den Schwefelwasserstoff erstreckt, Schwefel und Wasser bildend.

1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:

2 M.-G. S und 2 M.-G. HO.

Wiederum muss, wie nun leicht einzusehen, die überschüssig zugesetzte schweflige Säure vor dem zweiten Einleiten des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen entfernt werden. Der jetzt durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag ist rein citronengelb und hat die Zusammensetzung des Operments = As_2S_3 .

1 M.-G. As_2O_3 und 3 M.-G. HS bilden:

1 M.-G. As_2S und 3 M.-G. HO.

Um ihn, nachdem er ausgewaschen ist, vom Filtrum ohne Verlust wieder zu entfernen, wird er in Aetzammoniak aufgelöst und dieses durch Verdunsten ausgetrieben. Mit trockenem neutralem kleesaurem Kali ($\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3$) erhitzt, reducirt sich das Schwefelarsen; das Arsen entweicht und giebt sich auf die angegebene Weise zu erkennen, der Schwefel tritt an das Kalium, und der Sauerstoff des Kalis an die Kleesäure, welche, dadurch in gasförmige Kohlensäure verwandelt, mit dem Arsen fortgeht.

3 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3$ und 1 M.-G. As_2S_3 bilden:

3 M.-G. KS, 6 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. As.

Die grauschwarze Farbe, welche die Probe nach dem Glühen besitzt, rührt von der Zersetzung des überschüssig zugesetzten kleesauren Kalis her. Dieses sollte eigentlich, der Theorie nach, in kohlen-saures Kali und Kohlenoxydgas zerfallen, folglich einen weissen Rückstand liefern, denn

1 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3 = 1 \text{ M.-G. KO} + \text{CO}_2$ und 1 M.-G. CO;
allein ein Theil des Kohlenoxyds zersetzt sich neuerdings in Kohle und Kohlensäure, von denen die erstere dem kohlen-sauren Kali

beigemengt bleibt, so lange es an Sauerstoff zu ihrer Verbrennung fehlt.

Um endlich auch die scheinbaren Schattenseiten der vorstehend beschriebenen Methode nicht unberührt zu lassen, bemerke ich noch Folgendes: Wenn der Brechweinstein arsenhaltig ist, so verbreitet sich während der Verpuffung in der Regel ein Knoblauchgeruch, der also in diesem Falle einerseits einen Verlust an Arsen veranlasst, andererseits die Gegenwart dieses Metalls schon unzweifelhaft erweist. Jedoch entgeht dabei der grössere Theil des Arsens der momentanen Reduction und Verflüchtigung, wird daher in dem nachherigen Gange der Untersuchung ganz sicher gefunden werden. Ferner schlagen sich bei der ersten, zum Behuf der Präcipitation der letzten Antheile Antimon angewandten, Behandlung mit Schwefelwasserstoff auch immer Spuren von Arsen mit nieder, die zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist aber darum keineswegs überflüssig oder gar unnütz, denn sie liefert jedenfalls den grössten Theil des Arsens. Indessen möchte ich anrathen, den ersten, antimonhaltigen, Schwefelniederschlag ganz so, wie oben beim Schwefelarsen, der Reduction mit klee-saurem Kali zu unterwerfen; zeigt sich derselbe arsenhaltig, so kann natürlich die zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterbleiben. Das Antimon wird, gleich dem Schwefelarsen, aus seiner Schwefelverbindung metallisch ausgeschieden, verflüchtigt sich aber nicht in der Hitze, welche man der Probe aussetzt, giebt daher keinen Metallanflug und, wenn diess auch wäre, niemals den das Arsen charakterisirenden Knoblauchgeruch. Das erhaltene Schwefelantimon ist aber die höchste Schwefelungsstufe = $Sb_2 S_3$, und, da diese schon in nicht sehr hoher Temperatur (wobei das oxalsaure Kali noch nicht einwirken kann) 2 M.-G. S abgiebt, so erhält man beim Erhitzen eines Gemenges von höchstem Schwefelantimon selbst mit überschüssigem oxalsaurem Kali immer erst ein Sublimat von Schwefel. Das Auftreten des etwa vorhandenen Arsens wird dadurch nicht im Mindesten gestört, denn nachdem längst jener Schwefel entwichen ist, folgt erst das Metall nach.

Kalium sulphuratum.*(Hepar sulphuris kalinum. Schwefelkalium, Kalischwefelleber).*Formel: $2 \text{KS}_3 + (\text{KO} + 2 \text{SO})$.

Bereitung. a) *Des reinen.* Nach den Vorschriften der meisten Pharmakopöen ist die Schwefelleber wesentlich das dritte Schwefelkalium = KS_3 , worauf sich daher auch die im Folgenden angegebenen Mengenverhältnisse gründen. — In einen enghalsigen gläsernen Kolben, welcher von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, schütte man ein inniges Gemenge von 5 Theilen reinem kohlensaurem Kali und 3 Theilen gewaschenem Schwefel, stelle den Kolben auf eine dünne Lage Sand, umschütte ihn bis zur Hälfte seiner Höhe mit Sand, und erhitze ihn durch Kohlenfeuer, anfangs gelinde, wenn aber das Gemenge zu schmelzen beginnt, stärker und so lange, bis das Ganze eine leberbraune, vollkommen flüssige, dickliche Masse darstellt und sich nicht mehr aufblähet. Um sicher zu erfahren, ob die gegenseitige Reaction beendigt ist, nehme man mit einem Glasstabe eine Probe heraus, und schüttele sie mit Wasser; löst sie sich vollständig, ohne ein gelbes Pulver abzusetzen, auf, so ist alles kohlensaure Kali zersetzt, gegen theils müsste das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Hierauf entferne man den Kolben vom Feuer, verschliesse ihn mit einem Korkstüpsel oder mit Blase, zerschlage ihn nach vollständigem Erkalten, stosse den Inhalt schnell zu einem grüblichen Pulver und bewahre dasselbe in einem gut verschlossenen Gefäße auf. Die Ausbeute beträgt etwas über 6 Theile.

b. *Des gewöhnlichen* (Kali sulphuratum pro balneis). 2 Theile kohlensaures Kali aus der Pottasche (oder, wenn die Pharmakopöe es erlaubt, rohe Pottasche) vermenge man mit 1 Theil gestossenem Schwefel in einem starken gusseisernen Kessel, welcher von beiden nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, setze den Kessel einem lebhaften Flammenfeuer aus, verschliesse ihn, wenn das Gemenge anfängt zu schmelzen, locker mit einem Deckel, arbeite dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel durcheinander, erhitze so lange, bis alles in vollständigen Fluss gekommen ist und kein Aufblähen mehr stattfindet, untersuche eine Probe, wie oben angegeben, durch Schütteln mit Wasser, und giesse, wenn dabei kein gelbes Pulver mehr ausgeschieden wird, die flüssige Masse schnell in einen andern, zuvor mit Oel ausge-

strichenen kalten eisernen Kessel, welcher sogleich gut bedeckt wird. Nachdem die Masse so weit erkaltet ist, dass sie spröde geworden, stosse man sie schnell gröblich und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Man bekommt, wenn das kohlen-saure Kali oder die Pottasche nicht feucht waren, $2\frac{1}{2}$ Theile Schwefelleber.

Die Bereitung der Schwefelleber durch Schmelzen *im Grossen*, wo man nicht wohl anders als in offenen Gefässen operiren kann, erfordert einige Vorsicht und ist in so fern lästig, als die Masse, sobald sie in Fluss gekommen, sich an den Seiten gern entzündet und die dadurch sich entwickelnde schweflige Säure beim Ausleeren des Kessels dem Arbeiter sehr gefährlich werden kann. Auch nutzen sich dabei die eisernen Gefässe, wenn sie nicht sehr dick sind, bald ab; irdene Geschirre sind aber, wegen ihrer Zerbrechlichkeit, noch weniger zulässig. Diese Uebelstände lassen sich, wie ich gefunden, vollständig beseitigen, wenn die Operation auf sogenanntem nassem Wege geschieht. Zu diesem Zwecke übergiesse man in einem gusseisernen Kessel 2 Theile kohlen-saures und 1 Theil Schwefel mit 2 Theilen Wasser, erhitze zum Kochen und unterhalte dasselbe unter fortwährendem Umrühren so lange, bis kein Aufblähen mehr stattfindet. Wenn eine jetzt herausgenommene Probe sich, ohne Schwefel abzuschneiden, in Wasser auflöst, setze man das Erhitzen noch so lange fort, bis die Masse nicht bloß beim Erkalten brüchig erscheint, sondern auch im Kessel ziemlich dünnflüssig wird, nehme den Kessel vom Feuer und stelle ihn im Winter zwischen Schnee, oder schöpfe den Inhalt in ein anderes mit Oel ausgestrichenes Gefäss, stosse die bis zum Sprödewerden erkaltete Leber u. s. w. Sollte beim Auflösen der Probe in Wasser noch Schwefel niederfallen, so müsste die Masse wieder mit $\frac{1}{2}$ Theil Wasser übergossen und abermals gekocht werden. — Diese Methode hat das einzige Unangenehme, das sie etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, doch kann man sich diesen Verlust in Betracht der dadurch zu erreichenden Vortheile leicht gefallen lassen.

Wird, statt des dritten, das siebente (höchste) Schwefelkalium = KS_5 verlangt, so nehme man auf 5 Theile reines kohlen-saures Kali $4\frac{1}{2}$ Theile Schwefel, oder auf 2 Theile Pottasche $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel, und verfare übrigen wie oben.

Vorgang. Wenn kohlen-saures Kali mit Schwefel in dem Verhältniss erhitzt wird, dass das dritte Schwefelkalium entstehen soll, so geben 2 M.-G. Kali ihren Sauerstoff an 2 M.-G. Schwe-

fel ab, die dadurch gebildete unterschweflige Säure vereinigt sich mit 1 M.-G. Kali zu unterschwefligsaurem Kali, die beiden M.-G. Kalium bilden mit 6 M.-G. Schwefel dreifach Schwefelkalium, und die Kohlensäure entweicht unter Brausen.

3 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 8 M.-G. S bilden:

2 M.-G. KS_3 , 1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{SO}$ und 3 M.-G. CO_2 .

2598 Theile vollkommen reines kohlenensaures Kali erfordern also 1608 Theile Schwefel; bei Anwendung der Pottasche muss, wegen ihrer fremden Beimischungen, die Menge des Schwefels wenigstens um $\frac{1}{3}$ verringert werden.

Ist das Mengenverhältniss der Art, um das höchste Schwefelkalium zu erzeugen, so treten an die beiden M.-G. Kalium 10 M.-G. Schwefel:

3 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 12 M.-G. S bilden:

2 M.-G. KS_5 , 1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{SO}$ und 3 M.-G. CO_2 .

Oder: 2598 Theile reines kohlenensaures Kali erfordern 2412 Theile Schwefel. Wegen des durch die Entbindung der Kohlensäure stattfindenden Aufblähens der Masse müssen geräumige Gefässe genommen werden; im Kleinen sind gläserne Kolben, im Grossen gusseiserne Kessel am zweckmässigsten. Sobald die Masse ruhig fliesst, unterlasse man nicht, bevor man sie vom Feuer entfernt, sich durch die angegebene Probe Gewissheit zu verschaffen, ob aller Schwefel bereits gebunden ist.

Geschieht die Schmelzung mit der Vorsicht, dass der Schwefel nicht in Brand geräth, z. B. in einem Kolben, so bildet sich keine oder nur eine geringe Spur Schwefelsäure; wenn sich aber die Masse, wie es in offenen weiten Gefässen kaum zu vermeiden ist, zum Theil entzündet, so verwandelt sich das unterschwefligsaure Kali durch Aufnahme von Sauerstoff zum Theil oder ganz in schwefelsaures Kali und der überschüssige Schwefel entweicht als schweflige Säure.

1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{SO}$ und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. SO_2 .

Möglicherweise kann sich auch schwefligsaures Kali bilden, kurz es können, je nach der Dauer des Brennens, veränderliche Mengen unterschwefligsauren, schwefligsauren und schwefelsauren Kali's in dem Präparate vorhanden seyn. Dieselbe Umwandlung in schwefligsaures und schwefelsaures Salz, wie das unterschwefligsaure Kali, erleidet auch das Schwefelkalium durch das Brennen. Hieraus ergibt sich, dass Schwefelleber, welche mit reinen Materialien bereitet und stark Schwefelsäure haltig ist, eigentlich ein fehlerhaftes Präparat genannt werden muss; man pflegt aber

diesen Fehler nicht in Anschlag zu bringen, weil er bei Befolgung des gewöhnlichen Verfahrens (Schmelzung in offenen Gefässen) kaum zu beseitigen steht. Zu diesem neugebildeten schwefelsauren Kali kommt dann noch bei der zu Bädern bestimmten (gewöhnlichen) Schwefelleber das schon in der rohen oder gereinigten Pottasche vorhandene Sulphat.

Am vollständigsten wird die Bildung des schwefelsauren Kalis vermieden, wenn man sich zur Darstellung der Schwefelleber des (oben empfohlenen) nassen Weges bedient. Arbeitet man im Kleinen, so ist derselbe weniger vortheilhaft, weil die Zeitdauer des Kochens mit der vorgeschriebenen Menge Wasser zu kurz ist, um die Reaction zu vollenden, man also sich genöthigt sieht, ein-, zwei-, auch dreimal wieder mit Wasser zu verdünnen und zu kochen. Im Grossen dagegen tritt sein Werth entschiedener hervor, denn, um ein dem kohlen-sauren Kali gleiches Gewicht Wasser zu verdunsten, bedarf es alsdann eines verhältnissmässig längern, zur Auflösung des Schwefels aber hinreichenden Zeitraums. Wenn man, nachdem die schon mehrmals erwähnte Probe angestellt und genügend ausgefallen ist, die Masse bloss noch so weit verdunstet, bis sie sich in der Kälte brüchig zeigt, so bekommt man eine Leber, welche ohngefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser enthält. Um dieses Wasser zu entfernen, muss daher das Erhitzen weiter und zwar so lange fortgesetzt werden, bis die Masse ihre steife Consistenz verloren hat, d. h. bis sie anfängt, in wirklichen Fluss überzugehen.

Prüfung. Die Schwefelleber ist eine gelbe, einen Stich ins Grüne zeigende, harte spröde Masse, im vollkommen trocknen Zustande fast gänzlich geruchlos, und von bitterm, stark alkalischem und hepatischem Geschmack. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst, wird aber dabei zersetzt, Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel scheidet sich aus. Wegen dieses Verhaltens riecht alle Schwefelleber, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, wie faule Eier. Der Schwefelwasserstoff entsteht dadurch, dass Wasser zersezt wird, der Wasserstoff tritt an einen Theil Schwefel, während der grössere Theil des Schwefels sich als solcher ausscheidet (d. h. mit einer Spur Schwefelwasserstoff verbunden in der Form von Schwefelmilch, daher nicht gelb, sondern schmutzig weiss); zugleich oxydirt sich das Kalium durch den Sauerstoff des Wassers, und mit dem neugebildeten Kali vereinigt sich die Kohlensäure der Luft.

1 M.-G. KS_3 , 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$, 1 M.-G. HS , und 2 M.-G. S .

Gleichzeitig wirkt aber auf einen andern Theil des Schwefelkaliums der freie Sauerstoff der Luft, wodurch, neben freiem Schwefel (dieser gelb und krystallinisch), unterschwefligsaures Kali entsteht.

1 M.-G. KS_3 und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + 2 \text{SO}$ und 1 M.-G. S.

Die vollständig zerflossene und nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechende Schwefelleber besteht also aus kohlen-saurem Kali, unterschwefligsaurem Kali (dem neuerzeugten und dem schon von der Bereitung her vorhandenen) und freiem Schwefel. Die relativen Mengen der durch den Einfluss der Luft gebildeten Salze (kohlen-saures und unterschwefligsaures Kali) sind aber nicht constant; je reicher die Verbindung an Schwefel ist, um so weniger kohlen-saures und um so mehr unterschwefligsaures Kali erzeugt sich, und umgekehrt. So z. B. geht vom dritten Schwefelkalium $= \text{KS}_3$, fast alles in kohlen-saures, vom siebenten Schwefelkalium $= \text{KS}_7$, dagegen das Meiste in unterschwefligsaures Kali über; die Entwicklung von Schwefelwasserstoff muss mithin im ersten Fall weit beträchtlicher seyn, als im zweiten. Diess Verhalten der Schwefelleber an der Luft erklärt, warum das Präparat in nicht sorgfältig verschlossenen oder häufig geöffneten Gefässen nach und nach ein weissliches Ansehen (von freigelegtem Schwefel) annimmt. — In der Hitze nimmt das Präparat eine leberbraune Farbe an (daher der Name Schwefelleber) und schmilzt, in höherer Temperatur verflüchtigt sich Schwefel; geschieht die Erhitzung bei Zutritt der Luft, so verbrennt derselbe zu schwefeliger Säure, und endlich verwandelt sich der Rückstand vollständig in schwefelsaures Kali. Vom Wasser wird die Schwefelleber mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen; enthält sie viel schwefelsaures Kali, so bedarf sie etwas mehr; ein weisser, durch viel Wasser nicht verschwindender Absatz deutet auf Kieselerde oder Thonerde (aus der Pottasche), ein grauer oder schwarzer auf Eisen (Schwefeleisen), ein gelber auf freiem Schwefel. Weingeist von 80% löst das reine Schwefelkalium der Schwefelleber leicht auf, und lässt das unterschwefligsaure, schwefligsaure und schwefelsaure Kali zurück; ausserdem bleiben Chlorkalium (grösstentheils), kohlen-saures Kali und die übrigen Verunreinigungen im Rückstande. Die wässrige und geistige Lösung reagirt stark alkalisch. Kohlen-saures Kali, welches bei einem unrichtigen Verhältniss der Materialien (was namentlich bei Anwendung der rohen, in ihrem Gehalte an kohlen-saurem Kali so ungleich vorkommenden, Pottasche leicht der Fall seyn

kann) schon von der Bereitung herrührt, in einer alten, der Luft oft ausgesetzten Schwefelleber aber stets zugegen ist, — entdeckt man sicher durch Vermischen der wässrigen Lösung mit Kalkwasser an der entstehenden Trübung. Wenn die Schwefelleber beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure zwar braust, aber keinen Schwefelwasserstoff ausstösst, so enthält sie kein Schwefelkalium mehr und muss verworfen werden.

Lacca e rad. Rubiae tinctorum.

(Krapplack.)

Bereitung. Eine beliebige Menge grüblüchgestossener Färberröthewurzel (Krapp) rühre man in einem irdenen Hafen mit der zwölffachen Menge kalten Wassers an, macerire unter öfterm Umrühren 1 Tag lang, lasse absetzen, giesse die überstehende Flüssigkeit weg, gebe auf den Rückstand frisches Wasser, dekantire, und wiederhole diese Behandlung so oft, bis das Waschwasser keine Färbung mehr annimmt. Hierauf setze man zu dem Brei wiederum so viel Wasser, dass dasselbe das zwölffache des angewandten Krapps beträgt, und ein dem letztern gleiches Gewicht Alaun, digerire 12 Stunden hindurch im Wasserbade (zu welchem Behufe der irdene Hafen in einen mit Wasser gefüllten kupfernen Kessel gehängt wird), presse aus, digerire den Rückstand abermals mit derselben Quantität Alaun und Wasser, presse aus und filtrire sämtliche Flüssigkeiten. Nun löse man die Hälfte vom Gewicht des Krapps gereinigtes kohlen-saures Kali in Wasser auf, setze diese Auflösung nach und nach dem Filtrate unter Umrühren hinzu, reinige den dadurch erzeugten Niederschlag von der anhängenden Salzlauge durch Absetzenlassen, Dekantiren u. s. w., bringe ihn endlich auf einen leinenen Spitzbeutel, presse aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht wird ohngefähr halb so viel betragen, als der Krapp wog.

Vorgang. Der Krapp enthält zwei Farbstoffe, einen rothen und einen gelben; der letztere ist in Wasser löslich und werthlos, wird daher, nebst andern extraktiven Materien, durch kalte Behandlung mit Wasser entfernt. Alaun löst den rothen Farbstoff zu einer schönen rothen Flüssigkeit auf; die Einwirkung des Alauns muss durch Wärme unterstützt, darf aber nicht bis zum Kochen