

und hierauf *tropfenweise* so viel reine Aetzkalkilauge, bis die milchige Trübung wieder verschwunden ist. Bleibt nach abermaligem Zutropfen von Aetzkalkilauge alles klar, so kann wohl Guajakharz, aber kein Colophonium zugegen seyn; entsteht indess jetzt neuerdings eine Trübung, so ist Colophonium vorhanden. Diess Verfahren beruht darauf, dass die durch Wasser aus der geistigen Lösung in feinertheiltem Zustande präcipitirten Harze von Aetzkalkilauge leicht wieder aufgelöst werden, dass aber von den gebildeten Harzseifen nur die des Jalappen- und des Guajakharzes im überschüssigen Kali aufgelöst bleiben, nicht aber die des Colophoniums. Zu dem andern Theile der geistigen Lösung des Harzes tröpfele man ein wenig Eisenchloridsolution. Geht dadurch keine merkliche Veränderung vor, so beweist diess die Abwesenheit des Guajakharzes; erfolgt aber eine tiefblaue Färbung, die sich bald darauf ins Grüne umwandelt, so ist Guajakharz zugegen. Statt des Eisenchlorids kann man auch Chlorkalklösung, salpetrige Säure, sauren Spiritus nitri dulcis nehmen. Die blaue Färbung erleidet das Guajakharz durch Aufnahme von Sauerstoff, welchen es den genannten Verbindungen entzieht; aus dem Eisenchlorid wird also (durch Wasserersetzung und Bildung von Salzsäure) Eisenchlorür, aus dem Chlorkalk Chlorcalcium u. s. w. Eine Verfälschung mit Lerchenschwammharz ist wegen des hohen Preises nicht denkbar. Uebrigens verhält sich dasselbe gegen Aetzlauge wie das Jalappen- und Guajakharz, und gegen Terpenthinöl wie das Guajakharz und Colophonium.

### **Salicinum.**

(*Salicin*).

Formel:  $C_{21}H_{12}O_9 + 2H_2O$ .

*Bereitung.* 20 Theile getrocknete (oder 50 Theile frische) und zerschnittene Weidenrinde (von *Salix pentandra*, *alba*, *fragilis*, *purpurea*, *vitellina*, *Helix*) digerire man in einem kupfernen Kessel mit 100 Theilen Wasser, in welches zuvor 2 Theile Kalkhydrat eingerührt worden, 1 Tag lang bei gelinder Wärme, lasse sodann das Ganze unter fleissigem Durcharbeiten 1 Stunde hindurch kochen, kolire und presse aus. Die rückständige Rinde behandle man noch einmal ebenso mit 60 Theilen Wasser und 1 Theil Kalkhydrat. Sämmtliche Flüssigkeiten lasse man absetzen, giesse sie in den vorher gereinigten Kessel zurück, setze ohngefähr 2 Theile frisches

Rindsblut hinzu, lasse einige Male aufwallen, colire durch dichte Leinwand, und verdunste die nunmehr klare Flüssigkeit über freiem Feuer. Wenn dieselbe die Consistenz eines dünnen Syrups bekommen hat, setze man 5 Theile frisch gegläthete und gepulverte Holzkohle hinzu, und rauche, von jetzt an im Sand- oder Wasserbade, unter beständigem Umrühren entweder sogleich bis zur Trockne ab, oder so weit bis die Masse bröcklich geworden ist, und trocken dieselbe in gelinder Wärme (auf einem Backofen u. s. w.) vollständig aus. Die trockne Masse stosse man fein, übergiesse sie in einem Kolben, oder bei grössern Quantitäten in einer Destillirblase, mit ihrem 4fachen Gewichte Weingeist von 80°, digerire einige Stunden lang warm, filtrire und behandle den Rückstand noch zweimal, jedesmal mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 80°. Sämmtliche Tincturen versetze man mit  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts Wasser, ziehe den Weingeist ab, giesse die rückständige Flüssigkeit in eine flache porcellanene Schaal und lasse diese mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedene Krystallmasse befreie man durch Koliren und Pressen von der anhängenden Lauge, und verdunste diese noch einige Male zur Gewinnung neuer Krystalle, wobei man aber den jeweiligen Anschuss von dem flüssigen Antheile durch scharfes Auspressen befreien muss. Die zuletzt bleibende schwarze Mutterlauge wird zum Extrakt verdunstet und zu einer neuen Bereitung des Salicins aufgehoben.

Sämmtliches nach einander erhaltene Salicin wird getrocknet, mit dem vierfachen Gewichte Wasser übergossen, ein dem erstern gleiches Gewicht mit Salzsäure gereinigte und frisch ausgeglühete Thierkohle hinzugefügt, das Ganze einige Stunden warm digerirt, filtrirt, und die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat liefert durch langsames Verdunsten reine weisse Krystalle, und nur aus der letzten Mutterlauge schießt ein gelblich gefärbtes Salicin an, was man sammelt, und, wenn eine grössere Parthie davon vorhanden ist, abermals mit Thierkohle digerirt. Die Ausbeute an reinem Salicin beträgt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Procent vom Gewicht der trocknen Rinde.

*Vorgang.* Das Salicin befindet sich (im freien Zustande) ohne Zweifel in allen Arten der Gattung *Salix* (und *Populus*), doch eignen sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht alle gleich gut zur Darstellung desselben, da es in einigen nur in geringer Menge vorkommt. Die oben angeführten Arten sind besonders reich daran, was man leicht daran erkennt, dass die von den

Zweigen frisch abgelöste Rinde beim Befeuchten ihrer innern Fläche mit concentrirter Schwefelsäure sogleich eine rothe Farbe annimmt. Durch das Wasser wird der Rinde, ausser dem Salicin, auch eine grosse Menge Extraktivstoff, Gummi und eisengründer Gerbestoff entzogen; der gleichzeitig zugesetzte Kalk schlägt aber den letztern, sowie auch einen Theil des Gummis und farbigen Extraktivstoffs nieder. Die Auszüge lassen sich durch Absetzen nur unvollständig klären, leicht aber durch Aufkochen mit Blut, welches, wegen seines Eiweissgehalts, hier die Stelle des letztern vertritt. Um das Extrakt zu der nachherigen Behandlung mit Weingeist am geeignetsten zu machen, muss es gänzlich ausgetrocknet werden, was an und für sich schwierig und zeitraubend seyn würde, aber durch den Zusatz der Kohle bequem von Stattem geht. Die Kohle nützt dabei auch in so fern, dass sie einen Theil des Farbestoffs in ihre Poren aufnimmt. Der Weingeist entzieht der trocknen Masse vornehmlich nur das Salicin, aber auch eine gewisse Menge farbigen Extraktivstoff. Durch Krystallisation wird der letztere grösstentheils in der Mutterlauge vereinigt. Der dem Salicin nun noch anhängende Farbestoff wird durch die Behandlung mit Thierkohle hinweggenommen.

*Prüfung.* Das reine Salicin bildet kleine weisse glänzende Nadeln und Blättchen, welche geruchlos sind und einen sehr bittern, weidenrindenartigen Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es, in noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ausstossung brenzlicher, sauer reagirender Produkte, und verbrennt ohne Rückstand. In Wasser und Weingeist ist es leicht löslich; Wasser löst in der Kälte  $\frac{1}{22}$ , im Kochen mehr als sein doppeltes Gewicht, Weingeist von 80% in der Kälte  $\frac{1}{30}$ , im Kochen  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts auf; die Lösungen wirken nicht auf Pflanzenfarben. Vom Aether wird es nicht aufgenommen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich roth, und beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich ein rothes Pulver nieder, welches den Namen *Rutilin* bekommen hat und aus  $C_{28}H_4O_4 + SO_3$  besteht. Seine Bildung lässt sich so erklären, dass 4 M.-G. wasserfreies Salicin 36 M.-G. Wasserstoff und 24 M.-G. Sauerstoff (oder 24 M.-G. Wasser und 12 M.-G. Wasserstoff) abgeben und dafür 3 M.-G. Schwefelsäure aufnehmen.

4 M.-G.  $C_{21}H_{12}O_9$ , und 3 M.-G.  $SO_3$  bilden:  
3 M.-G.  $C_{28}H_4O_4 + SO_3$ , 24 M.-G. HO und 12 M.-G. H.

Aus den angeführten Eigenschaften kann die Reinheit des Salicins leicht beurtheilt werden.

**Santoninum.***(Santonin).*Formel:  $C_5H_3O$ .

*Bereitung.* 8 Theile gröblich gepulverten Wurmsamen und 3 Theile Kalkhydrat digerire man in einer kupfernen Destillirblase mit 32 Theilen Weingeist von 40° 1 Tag lang, colire, presse aus, und wiederhole das Ausziehen mit derselben Menge Weingeist noch zweimal. Sämmtliche Tincturen unterwerfe man, zur Wiedergewinnung des Weingeistes, der Destillation, so dass etwa noch 24 Theile Flüssigkeit zurückbleiben. Letztere filtrire man, koche das Filtrat zur Hälfte ein, übersättige es noch warm mit Essigsäure in geringem Ueberschuss und stelle einige Tage hindurch in die Ruhe. Die ausgeschiedene schuppigkrystallinische Masse sammle man in einem unten locker verstopften Trichter, wasche sie mit kaltem Wasser aus, trockne sie, löse sie in einem Kolben in ihrem zehnfachen Gewichte Weingeist von 80° durch Kochen auf, digerire die Solution mehrere Stunden lang mit thierischer Kohle, filtrire noch heiss, wasche die Kohle mit heissem Weingeist nach, lasse krystallisiren, und verdunste die noch übrige Lauge zur weiteren Gewinnung von Krystallen. Die Krystalle trockne man vor dem Lichte geschützt, und bewahre sie ebenso auf. Die Ausbeute beträgt aus 8 Pfund Wurmsamen 2 bis 2½ Unzen.

Die von dem rohen Santonin abgeschiedene braune Lauge enthält wohl noch eine geringe Menge davon; indessen lohnt es die Mühe nicht, dasselbe zu gewinnen.

Statt frischen Wurmsamens kann man auch solchen benutzen, von dem bereits das ätherische Oel abdestillirt worden ist. Die rückständige Masse wird gewogen, um die Quantität des darin befindlichen Wassers zu erfahren, ein dem letztern gleiches Gewicht Weingeist von 80° und  $\frac{5}{8}$  vom Gewicht des Samens Kalkhydrat zugesetzt, und wie oben operirt.

*Vorgang.* Im Wurmsamen befindet sich das Santonin im freien Zustande. Um es leicht auszuziehen, wird seine Eigenschaft, mit Kalk eine in Wasser sowie in verdünntem Weingeist leicht, aber im starken Weingeist schwer lösliche Verbindung zu geben, benutzt. Man nimmt nicht reines Wasser, sondern verdünnten Weingeist, weil der letztere sich weniger mit den extrak-

tiven Materien beladet als das Wasser. Die vom Weingeist vollständig befreiten Auszüge treten auf Zusatz von Essigsäure den Kalk an diese ab und lassen das Santonin fallen, aber noch nicht rein, sondern vermengt mit einer braunen harzigen Materie. Ein starker Ueberschuss von Essigsäure muss vermieden werden, weil dieselbe auflösend auf das Santonin wirkt. Die krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, um den anhängenden Extraktivstoff zu entfernen, dann in Weingeist gelöst mit Thierkohle entfärbt und krystallisirt. Schon während der Krystallisation des reinen Santonins und ebenso beim Trocknen und Aufbewahren ist der Zutritt des Lichtes sorgfältig zu vermeiden, weil es davon gelb gefärbt wird. Das Präparat scheint aber dadurch in seiner chemischen Constitution wenig oder gar keine Veränderung zu erleiden, denn gelb gewordenes Santonin lässt sich wieder weiss erhalten und in den frühern Zustand zurückführen, wenn man es in verdünnter Kalilauge auflöst und durch Essigsäure daraus niederschlägt.

*Prüfung.* Das reine Santonin krystallisirt in farblosen, schieferhombischen platten Säulen, ist geruchlos und entwickelt erst nach längerem Verweilen im Munde einen schwach bitteren Geschmack. An der Luft verändert es sich nicht, am Lichte hingegen färbt es sich nach und nach gelb (siehe oben), den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, schon binnen wenigen Minuten. In der Hitze schmilzt es und erstarret beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es unzersetzt in dicken, weissen, reizenden Dämpfen; wird aber die Temperatur noch mehr gesteigert, so erzeugen sich gelbe Dämpfe, welche sich als ein unkrystallinisches Sublimat anlegen und bereits ein Zersetzungsprodukt sind, weiterhin tritt Verkohlung ein, und nach anhaltendem Glühen an der Luft bleibt kein Rückstand mehr. — Kaltes Wasser nimmt vom Santonin nur Spuren, kochendes  $\frac{1}{20}$  auf; es löst sich aber schon in 43 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ , in 75 Theilen kaltem und 42 Theilen kochendem Aether; diese Lösungen reagiren neutral, und besitzen einen reinen, intensiv bitteren Geschmack. Auch in fetten und ätherischen Oelen löst es sich. Wenn es nicht vollständig gereinigt ist, so besitzt es einen schwachen Geruch und Geschmack nach Wurmseed. Es soll mit arabischem Gummi, sowie mit Boraxsäure verfälscht vorkommen. Das Gummi löst sich leicht in kaltem Wasser, und giebt eine schleimige Auf-

lösung, und die Boraxsäure bleibt beim Glühen zurück und ertheilt dem damit geschüttelten Weingeist beim Brennen eine grüne Farbe.

### **Stannum chloratum liquidum.**

(*Stannum muriaticum oxydulatum liquidum. Flüssiges Zinnchlorür, saures Zinnoxidul*).

Formel:  $\text{SnCl} + x \text{HCl} + x \text{Aq}$ .

**Bereitung.** 1 Theil möglichst reines geraspeltes Zinn digerire man in einem gläsernen Kolben mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht bei gelinder Wärme im Sandbade so lange, bis keine merkliche Einwirkung auf das Metall mehr wahrzunehmen ist, verdünne hierauf das Ganze mit so viel reinem Wasser, dass es 12 Theile beträgt, filtrire und bewahre das Filtrat in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase über einem Stück Zinn auf.

**Vorgang.** Metallisches Zinn löst sich in concentrirter Salzsäure zwar etwas langsam, aber, besonders mit Unterstützung gelinder Wärme, vollständig auf. Das Chlor der Salzsäure tritt dabei an das Zinn und der Wasserstoff entweicht.

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

1 M.-G. SnCl und 1 M.-G. H.

735 Theile Zinn bedürfen also 454 Theile wasserfreie oder 1750 Theile wasserhaltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Um aber theils eine Solution zu erhalten, und, weil während der Digestion stets eine Portion Salzsäure entweicht, muss die der Rechnung nach nöthige Menge Säure beinahe verdoppelt werden. Die reine Verbindung SnCl löst sich in Wasser nicht auf, sondern zersetzt sich in ein basisches Salz, welches in weissen Flokken niederfällt, und in ein saures, welches aufgelöst bleibt.

3 M.-G. SnCl und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. SnCl + SnO + 2 HO, und 1 M.-G. SnCl + HCl.

Desshalb muss man auch, um mit dem trocknen Zinnchlorür eine vollständige Auflösung zu bekommen, dem Wasser eine nicht unbedeutende Menge Salzsäure hinzufügen. Sollte, was in der Regel der Fall ist, bei dem obigen Verhältniss von 1 Theil Zinn und 4 Theilen Säure eine kleine Menge des erstern ungelöst bleiben, so vermehre man darum die Säure nicht, denn jener Rück-

stand beträgt doch nur sehr wenig, und giebt die Gewissheit, dass in der Auflösung nur Chlorür vorhanden ist. Mitunter besteht dieser Rückstand aber auch aus andern im Zinn etwa vorhandenen Metallen, als Arsen, Antimon (Kupfer, wenn noch Zinn gegenwärtig ist) und bildet dann ein schwärzliches Pulver. Man kann zwar annehmen, dass das meiste Arsen und Antimon mit dem Wasserstoff als Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff entwichen ist; indessen wird doch immer ein Theil der Einwirkung des Wasserstoffs entgangen, und, da die genannten Metalle an und für sich in Salzsäure unlöslich sind, niedergeschlagen worden seyn. Das Aufbewahren der filtrirten Solution über einem Stück Zinn hat zum Zweck, dieselbe im Zustande des Chlorürs zu erhalten.

*Prüfung.* Die auf die angegebene Weise bereitete Zinnchlorür-Lösung ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche keinen Geruch, aber einen sehr sauren und zusammenziehend metallischen Geschmack besitzt. Wird sie abgeraucht, so entwickelt sich neben Wasserdämpfen auch Salzsäure, und es krystallisirt ein neutrales Salz mit 3 M.-G. Wasser =  $\text{SnCl} + 3 \text{HO}$  heraus, welches sich erst auf Zusatz einer gewissen Menge Salzsäure wiederum in Wasser auflöst (s. oben). An der Luft zersetzt sie sich nach und nach und lässt ein gelblichweisses Pulver von Zinnoxidhydrat fallen, während andererseits Zinnchlorid entsteht.

2 M.-G.  $\text{SnCl}$ , 2 M.-G. O und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G.  $\text{SnCl}_2$  und 1 M.-G.  $\text{SnO}_2 + \text{HO}$ .

Gegenwart von metallischem Zinn beugt dieser Zersetzung vor, daher der oben anempfohlene Zusatz desselben; ohne diese Vorsicht verliert das Präparat bald seine Brauchbarkeit als Reagens. Es dient nemlich vorzüglich zur Ausmittelung des Goldes (s. Acidum muriat.). So lange es noch reines Chlorür ist, bildet es mit Goldsolution einen blaugrauen Niederschlag, der nur einen Stich ins Purpurfarbige hat; enthält es aber schon Chlorid, oder mit andern Worten Chlorürchlorid, so sieht der Niederschlag mehr purpurfarben aus, und ist es bereits vollständig in Chlorid verwandelt, so entsteht gar kein Niederschlag. Nicht minder empfindlich zeigt sich das Reagens (aber auch nur im Zustande des Chlorürs) gegen Quecksilber. Die dem Oxydule entsprechenden Verbindungen dieses Metalles werden davon sogleich grau gefällt. Der Niederschlag ist feinertheiltes metallisches Quecksilber, und in der Auflösung befindet sich nun Zinnchlorid, oder mit diesem zugleich ein ihm entsprechendes Zinnoxidsalz, z. B.

2 M.-G. Sn Cl und 2 M.-G. Hg<sub>2</sub> O + SO<sub>3</sub> bilden:

1 M.-G. Sn Cl<sub>2</sub>, 1 M.-G. Sn O<sub>2</sub> + 2 SO<sub>3</sub> und 4 M.-G. Hg.

Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt das Zinnoxid mit dem metallischen Quecksilber (als Hydrat) nieder, weil es mit der Salpetersäure keine auflöslche Verbindung eingeht. — Die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers geben mit Zinnchlorür erst einen weissen Niederschlag von Calomel (Hg<sub>2</sub> Cl), der aber durch weitem Zusatz des Reagens sich gleichfalls in einen grauen von metallischem Quecksilber verwandelt, z. B.

1 M.-G. Sn Cl und 2 M.-G. Hg Cl bilden:

1 M.-G. Sn Cl<sub>2</sub> und 1 M.-G. Hg<sub>2</sub> Cl.

Ferner: 1 M.-G. Sn Cl und 1 M.-G. Hg<sub>2</sub> Cl bilden:

1 M.-G. Sn Cl<sub>2</sub> und 2 M.-G. Hg.

Das im Handel vorkommende Zinn ist oft sehr unrein, und diese Verunreinigungen gehen dann zum Theil mit in das Zinnchlorür über. Während der Auflösung des Metalls in Salzsäure verflüchtigen sich, wie schon gesagt, etwa vorhandenes Arsen und Antimon entweder ganz oder zum Theil als Arsen- und Antimonwasserstoff (in welcher Verbindung der Marsh'sche Apparat am leichtesten zur Entdeckung führt, s. Acidum muriat.); im letztern Falle scheidet sich zugleich ein schwärzliches Pulver aus, welches ausgewaschen, getrocknet und auf Kohle vor dem Löhrohr behandelt das Arsen an dem auftretenden Knoblauchgeruch und das Antimon an dem um den Glühraum sich bildenden weissen Beschlage und den Metallkügelchen zu erkennen giebt. Wie nun leicht einzusehen, kann von diesen beiden dem Zinn etwa anhängenden Metallen das Zinnchlorür keine Spur enthalten. Dasselbe ist der Fall mit einer andern Verunreinigung, dem Schwefel, welcher beim Auflösen mit dem Wasserstoff entweicht. Kupfer, obgleich an und für sich in Salzsäure unlöslich, wird doch, beim Zutritt der Luft in Oxyd übergehend, aufgenommen, und giebt sich durch überschüssiges Ammoniak an der über dem präcipitirten Zinnoxidhydrat stehenden blauen Flüssigkeit kund. Eisen entdeckt man durch die auf Zusatz von Schwefelcyankalium eintretende blutrothe Färbung, nachdem man zuvor die Zinnsolution mit etwas Königswasser behandelt hat, um das Eisen in Chlorid zu verwandeln. Enthält das Zinn Blei, so schlägt sich diess, wenn nicht zu wenig davon vorhanden, aus der salzsauren Lösung in Nadeln nieder; kleinere Mengen werden durch schwefelsaures Natron nachgewiesen, welches einen fast völlig unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erzeugt.

**Stannum bichloratum.**

(*Spiritus fumans Libavii. Zinnchlorid. Libav's rauchender Geist*).

Formel:  $\text{Sn Cl}_2$ .

**Bereitung.** Ein Amalgam von 4 Theilen Zinn und 1 Th. Quecksilber, welches man durch Schmelzen des Zinnes und Einrühren des vorher erwärmten Quecksilbers bereitet hat, reibe man fein, schütte dasselbe, nebst 19 Theilen Quecksilberchlorid in hirsekorngroben Stücken, in eine durch vorheriges Erwärmen von aller Feuchtigkeit befreite Retorte, die wenigstens zwanzigmal mehr Raum einnimmt, vermenge beide Theile durch blosses Rütteln der Retorte miteinander, lege dieselbe ins Sandbad, füge eine trockne Vorlage an, und destillire so lange bei anfangs sehr mässiger Wärme, bis keine weissen Dämpfe mehr übergehen. Die Vorlage muss während der Operation abgekühlt werden. Das Destillat bewahre man in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf. Sein Gewicht wird 6 Theile betragen.

**Vorgang.** Wenn metallisches Zinn und Quecksilberchlorid in dem gehörigen Verhältniss zusammen erhitzt werden, so entzieht das Zinn dem Quecksilbersalze alles Chlor und entweicht als leichtflüchtiges Zinnchlorid, welches sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet, und metallisches Quecksilber bleibt zurück.

1 M.-G. Sn und 2 M.-G. Hg Cl bilden:

1 M.-G.  $\text{Sn Cl}_2$  und 2 M.-G. Hg.

735 Theile Zinn erfordern daher 3416 Theile Quecksilberchlorid, oder 4 Theile beinahe 19 Theile. Das oben vorgeschriebene metallische Quecksilber hat bloss den Zweck, das Zinn fein zu zertheilen. Das Quecksilbersalz darf aber weder feingerieben, noch mit dem Zinnamalgam innig vermengt werden, denn die erste Einwirkung ist selbst bei der gelindesten Wärme von einer Explosion begleitet, wodurch ein Theil des Gemenges emporgeschleudert, und, wenn beide Theile innig gemengt waren, mit Gewalt unfehlbar in die Vorlage geworfen wird, mag auch die Retorte noch so geräumig seyn. Der Versuch ist dann vernichtet. Allerdings bildet sich in Folge dieser ersten heftigen Reaction immer ein weisser Beschlag an den obern Wänden der Retorte; doch leidet dadurch das Präparat selbst nicht. Dieser weisse pulverige Ansatz oberhalb des Bodens, auf welchem sich nun das

metallische Quecksilber angesammelt findet, besteht aus Quecksilberchlorür und Zinnchlorür. Die Hitze während der ganzen Arbeit ist zu schwach, um diese beiden Körper als wirklich aufsublimirt sich denken zu können, sie müssen also auf mechanischem Wege, und zwar durch das im Anfange stattfindende Aufstossen, dahin gelangt seyn. Ihre Bildung lässt sich so erklären, dass das Quecksilberchlorid nicht auf einmal alles Chlor verliert, und das Zinn ebenfalls nicht auf einmal in Zinnchlorid, sondern erst in Chlorür und dann in Chlorid verwandelt wird; es ist nun ein Zeitpunkt denkbar, wo die Masse ganz oder zum Theil aus Quecksilberchlorür und Zinnchlorür besteht; dieser ist aber auch zugleich der Moment des Aufstossens, oder mit andern Worten: unmittelbar darauf verwandelt sich das Zinnchlorür in Chlorid und das Quecksilberchlorür in Metall, und diese Reaction geschieht mit einer gewissen Heftigkeit, wodurch ein Theil der Masse aufgeworfen wird und auf diese Weise der vollständigen Umwandlung in jene beiden Produkte:  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{Hg}$  entgeht. — Wenn der Apparat nicht kurz vor der Bereitung des Präparats gut ausgetrocknet war, so bildet sich, ausser dem gedachten weissen Beschlage, auch ein krystallinischer Anflug im Retortenhalse, welcher wasserhaltiges Zinnchlorid =  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HO}$  ist, mithin die Ausbeute an wasserfreiem Zinnchlorid beeinträchtigt.

*Prüfung.* Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine klare, farblose Flüssigkeit von 2,28 spec. Gew., sehr heftigem widrigem Geruche und äusserst ätzendem zusammenziehendem Geschmack. An der Luft bildet es einen weissen starken Rauch, indem es die darin befindlichen Wasserdünste verdichtet und krystallinisches wasserhaltiges Chlorid (s. oben) bildet. In letztere Verbindung kann man es durch Zusatz von  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser vollständig verwandeln, die krystallinische Masse löst sich aber in einer grössern Menge Wasser wieder leicht und vollständig auf. Sein Verhalten in der Hitze erhellet schon aus der Bereitung. Sein Kochpunkt liegt bei  $120^\circ \text{C}$ . Die verdünnte Auflösung darf mit Goldchlorid oder Quecksilberchlorid keine Veränderung erleiden, widrigenfalls Zinnchlorür darin wäre (s. das vorige Präparat).

**Stannum oxydatum.**

(Zinnoxid.)

Formel:  $\text{SnO}_2 + \text{HO}$ .

*Bereitung.* In einen gläsernen Kolben gebe man 12 Theile reine Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. und 12 Theile Wasser, setze nach und nach in kleinen Portionen 5 Theile geraspelttes Zinn hinzu, und erwärme, wenn alles Zinn eingetragen und die heftigste Einwirkung vorüber ist, das Ganze im Sandbade unter fleissigem Umschütteln so lange, bis sich keine gelbbraunen Dämpfe mehr im Kolben zeigen. Die weisse breiige Masse giesse man hierauf in einen Hafen, in welchem sich gegen 200 Theile Wasser (am besten warmes) befinden, rühre anhaltend um, lasse absetzen, dekantire, giesse wiederum frisches Wasser auf und wiederhole das Auswaschen auf diese Weise so oft, als das Wasser ein hineingetauchtes Lakmuspapier noch röthet. Den von aller anhängenden Säure befreieten Niederschlag sammle man auf einem leinenen Seihetuch und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird 7 Theile betragen. \*

Arbeitet man im Grossen, so nehme man, um die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure nicht zu verlieren, die Operation in einer tubulirten Retorte vor, an welche eine etwas Wasser enthaltende Vorlage gefügt ist.

*Vorgang.* Das Zinn verhält sich gegen Salpetersäure je nach der Stärke der letztern und der Temperatur wesentlich verschieden. Wird in sehr verdünnte Salpetersäure (z. B. 1 Theil Säure von 1,2 und 5 Theile Wasser) nach und nach und unter Vermeidung jeder Erhitzung Zinn eingetragen, so löst sich dasselbe vollständig und ohne Gasentwicklung auf. Die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxidul, daneben aber noch salpetersaures Ammoniak. Ammoniak und Zinnoxidul sind hier durch Wasserzerlegung und zwar auf die Weise entstanden, dass der Stickstoff einer Portion Salpetersäure sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, und das Zinn sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure sowohl, wie mit dem des Wassers zu Oxydul verbunden hat. Beide neuerzeugten Basen treten dann an den Rest der Salpetersäure.

8 M.-G. Sn, 10 M.-G.  $\text{NO}_5$  und 3 M.-G. HO bilden:

8 M.-G.  $\text{SnO} + \text{NO}_5$  und 1 M.-G.  $\text{NH}_3 + \text{NO}_5$ .

Sobald aber die Auflösung erwärmt wird, zerlegt sie sich

vollständig; alles Zinnoxidul schlägt sich als Oxydhydrat nieder, der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt sich wieder zu Wasser, freie Salpetersäure tritt auf und Stickoxydgas entweicht, verwandelt sich aber, sowie es an die Luft kommt, in Untersalpetersäure und erscheint daher in braungelben Dämpfen.

24 M.-G.  $\text{SnO} + \text{NO}_5$ , 3 M.-G.  $\text{NH}_3 + \text{NO}_5$  und 15 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:

24 M.-G.  $\text{SnO}_2 + \text{HO}$ , 14 M.-G.  $\text{NO}_5$  und 16 M.-G.  $\text{NO}_2$ .

Ferner: 16 M.-G.  $\text{NO}_2$  und 32 M.-G.  $\text{O}$  bilden:

16 M.-G.  $\text{NO}_4$ .

Kommt aber das Zinn mit stärkerer Säure zusammen, so wird in Folge der heftigern Einwirkung Wärme frei, salpetersaures Ammoniak kann nicht entstehen oder würde doch augenblicklich wieder zerlegt werden, und der Process lässt sich einfacher dadurch erklären, dass nur die Salpetersäure das Zinn oxydirt, welches dann sogleich als Oxydhydrat niederfällt, während Stickoxydgas fortgeht, und an der Luft zu Untersalpetersäure wird.

3 M.-G.  $\text{Sn}$ , 2 M.-G.  $\text{NO}_5$  und 3 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:

3 M.-G.  $\text{SnO}_2 + \text{HO}$  und 2 M.-G.  $\text{NO}_2$ .

2205 Theile Zinn bedürfen daher 1354 Theile wasserfreie oder 5000 Theile wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (worin 27 Procent wasserfrei). Das Zinn braucht nicht gerade chemischrein zu seyn, denn die etwa darin vorhandenen Metalle (Arsen, Eisen, Kupfer, Blei), selbst Spuren von Schwefel, oxydiren sich gleichzeitig mit und bleiben aufgelöst. Nur Antimon dürfte nicht zugegen seyn, weil es sich, gleich dem Zinn, in ein unlösliches Oxyd verwandelt. Damit die Reaction nicht zu stürmisch erfolge, muss das Zinn nach und nach der Säure zugesetzt werden. Durch Auswaschen wird die anhängende Säure vollständig beseitigt.

*Prüfung.* Das auf die beschriebene Weise dargestellte Zinnoxid bildet zerrieben ein fast weisses (gelblichweisses) Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In der Glühhitze verliert es sein Wasser und färbt sich dunkelgelb, nimmt aber beim Erkalten seine frühere gelblichweisse Farbe wieder an. In Wasser ist es unlöslich; feuchtes Lakmuspapier wird aber davon, wie von einer schwachen Säure, geröthet. In Salzsäure löst es sich ebenfalls nicht auf, bindet aber eine gewisse Menge derselben (gegen 14 pCt.) zu einem basischen Chlorid  $= \text{SnCl}_2 + 5 \text{SnO}_2$ , welches, nach Absonderung der überschüssigen Salzsäure durch Auswaschen, in Wasser löslich ist. Schwefelsäure verhält sich

wie Salzsäure, die damit erzeugte Verbindung des Zinnoxys wird aber auch vom Wasser nicht aufgenommen, sondern dadurch nur ihrer Säure wieder beraubt.\*) Das geglühete Oxyd verhält sich gegen Säuren ganz indifferent; um dasselbe, sowie das mit Salpetersäure bereitete Hydrat in Säuren vollständig löslich zu machen, muss es zuvor mit einem Alkali geglüht werden. Spielt die Farbe des Zinnoxys ins Graue, so enthält es metallisches Zinn; beim Behandeln mit Salzsäure entsteht dann eine Gasentwicklung. Entwickelt sich beim Behandeln mit Salzsäure kein Gas, erfolgt aber in der abfiltrirten Säure durch Goldchlorid eine purpurrothe Färbung, so ist Zinnoxydul zugegen. Verdünnte Salpetersäure darf dem Oxyde nichts Lösliches entziehen, muss sich daher ohne Rückstand verflüchtigen. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser auf Eisen, Kupfer, Blei zu untersuchen (s. Stann. chloratum). Antimonoxyd giebt sich auf Kohle vor dem Löthrohre durch das Auftreten weisser Dämpfe und das Beschlagen der Kohle mit einem weissen Pulver zu erkennen, während das reine Zinnoxyd entweder unverändert bleibt oder (in der innern Flamme) zu einem Metallkorn reducirt wird.

Anmerkung. Aus dem vorstehenden Präparate erhält man chemischreines Zinn, wenn man 6 Theile desselben mit 1 Theil gepulverter Holzkohle und 12 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron in einem Graphittiegel so lange glühet, bis das Gemenge ruhig fließt, dann erkalten lässt und den Tiegel zerschlägt. Unter der Schlacke befindet sich der Metallkuchen, welcher  $4\frac{1}{2}$  —  $4\frac{2}{3}$  Theile wiegen wird. — Die Kohle entzieht dem Zinnoxide den Sauerstoff und entweicht, nebst dem Hydratwasser, als Kohlenoxydgas.

1 M.-G.  $\text{SnO}_2 + \text{HO}$  und 2 M.-G. C bilden:

1 M.-G. Sn, 2 M.-G. CO und 1 M.-G. HO.

947 Theile Oxydhydrat erfordern mithin 152 Theile Kohlenstoff. Das kohlensaure Natron dient hier hauptsächlich als Flussmittel, um die reducirten Theile des Zinnes zu vereinigen, widrigenfalls kein zusammenhängender Regulus erzeugt wird, dann aber auch zum Schutze des gebildeten Metalls vor dem oxydirenden Einflusse der Luft.

\*) Das aus dem Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagene Zinnoxidhydrat löst sich dagegen vollkommen und leicht in Salz- und Schwefelsäure. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens der auf verschiedene Weise dargestellten Zinnoxidhydrate liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in ihrem ungleichen Aggregatzustande.

**Stannum oxydulatum.**

(Zinnoxidul.)

Formel:  $\text{SnO} + \text{HO}$ .

*Bereitung* a) *des Hydrats*. 1 Theil Zinn wird auf die in dem Artikel Stann. chlorat. angegebene Weise in 4 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. aufgelöst, die Solution nöthigenfalls filtrirt, mit viel Wasser verdünnt und so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Man bedarf zu diesem Zweck beinahe 4 Theile krystallisirtes kohlen-saures Natron. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser durch Absetzenlassen und Dekantiren wiederholt ausgewaschen, und getrocknet. Die Ausbeute beträgt  $1\frac{1}{2}$  Theile.

Des käuflichen Zinnsalzes kann man sich zur Darstellung dieses Präparates nicht bedienen, weil dasselbe stets etwas Chlorid enthält, mithin einen oxydhaltigen Niederschlag giebt.

b) *des wasserfreien*. Die nach a) angefertigte Auflösung des Zinnes in Salzsäure rauche man in einer porcellanenen Schaal bei Anwesenheit eines Stückes Zinn auf dem Sandbade zur Trockne ab, entferne das etwa noch vorhandene Metall, reibe das Salz fein, setze auf 10 Theile desselben 16 Theile krystallisirtes kohlen-saures Natron hinzu, fahre mit dem Reiben fort, bis alles in einen feinen Brei verwandelt worden, und erwärme denselben im Sandbade unter beständigem Umrühren so lange, bis seine weisse Farbe vollständig in eine schwärzliche übergegangen ist. Hierauf wasche man die Masse mit Wasser aus, und trockne den Rückstand in gelinder Wärme. Er wird 7 Theile wiegen.

*Vorgang*. a) Die Theorie der Bildung des Zinnchlorürs findet sich in dem betreffenden Artikel. Durch kohlen-saures Natron wird das Salz zerlegt, der Sauerstoff des Natrons geht an das Zinn, bildet Oxydul und dieses fällt mit einem gleichen M.-G. Wasser verbunden nieder, während das entstandene Chlornatrium aufgelöst bleibt und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G.  $\text{SnCl}$  und 1 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$  bilden:  
1 M.-G.  $\text{SnO} + \text{HO}$ , 1 M.-G.  $\text{NaCl}$ , 1 M.-G.  $\text{CO}_2$  u. 9 M.-G.  $\text{HO}$ .

Das reine Zinnchlorür hat die Zahl 1177, demgemäss auf 735 Theile aufgelöstes Zinn nur 1786 Theile Soda nöthig wären; da aber das erstere, um in flüssiger Form zu existiren, einen

Ueberschuss von Salzsäure bedarf, so kann man sich eher an die überhaupt verbrauchte Salzsäure halten, um den ohngefähren Bedarf an Soda danach zu bestimmen. Die Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin 26 Proc. wasserleere) hat die Zahl 1750, folglich gebraucht man, die während der Digestion verdampfte Säure abgerechnet, beinahe ein ihr gleiches Gewicht Soda.

b) Das wasserfreie Zinnoxidul kann durch Glühen des Hydrats erhalten werden; diese Operation erfordert aber den vollständigen Ausschluss der Luft, die am besten durch eine Atmosphäre von reiner Kohlensäure ersetzt wird. Ohne diese Vorsicht geht das Oxydul in Oxyd über. Bequemer erreicht man denselben Zweck, wenn trocknes Zinnchlorür mit krystallisirter Soda, ohne weitem Zusatz von Wasser, behandelt wird. Während des Abrauchens der Zinnchlorürlösung zur Trockne verhindert man den theilweisen Uebergang des Chlorürs in Chlorid durch die Gegenwart von metallischem Zinn. Beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit krystallisirter Soda zersetzen sich beide sogleich gegenseitig in Zinnoxidulhydrat, Chlornatrium und Kohlensäure, und das meiste Krystallwasser der Soda wird frei, daher das Gemisch nicht trocken bleibt, sondern nach und nach die Consistenz eines dünnen Breies annimmt; beim Erhitzen trennt sich auch das Hydratwasser vom Zinnoxidul und letzteres giebt nun der Masse ein schwärzliches Ansehn.

1 M.-G. Sn Cl und 1 M.-G. Na O + CO<sub>2</sub> + 10 HO bilden:  
1 M.-G. Sn O, 1 M.-G. Na Cl, 1 M.-G. CO<sub>2</sub> und 10 M.-G. HO.

1177 Theile Zinnchlorür bedürfen also 1786 Theile Soda. Die Wasseranziehende Kraft des entstandenen Kochsalzes, welches nicht einmal so viel Wasser vorfindet, um sich vollständig aufzulösen, ist hier die Ursache, dass das Zinnoxidul sein Hydratwasser verliert.

Beide Niederschläge, der des Hydrats sowohl wie der des wasserfreien Oxyduls, verändern sich beim Auswaschen und Trocknen nicht.

*Prüfung.* Das wasserfreie Zinnoxidul ist ein schwarzes, einen Stich ins Graublauze zeigendes, das wasserhaltige ein milchweisses Pulver. Beide sind geruch- und geschmacklos. An der Luft verändern sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst in der Wärme nicht; in der Glühhitze gehen sie aber in das Oxyd über. Auf Kohle reduciren sie sich zu Metall. In Salz- und Schwefelsäure lösen sie sich vollständig auf, und geben mit Gold- und Quecksilbersalzen die bekannten Niederschläge (s. Stann. chloratum). Schwefelwasserstoff präcipitirt dieselben dunkelbraun;

spielt der Präcipitat ins Gelbe, so enthält er (gelbes) Doppelt-  
schwefelzinn, und zeigt dadurch an, dass das Zinnoxidul nicht  
frei von Oxyd ist. Geringe Mengen Oxyd lassen sich indessen  
nicht leicht an der Farbe des Niederschlags, sondern sicherer  
dadurch erkennen, dass derselbe von Salzsäure nicht vollständig  
aufgelöst wird; das Doppeltschwefelzinn bleibt dabei zurück.  
Wird die salzsaure Lösung durch Wasser getrübt, so deutet diess  
auf die Gegenwart von Antimonoxyd (s. Stibium chloratum).  
Kupfer, Eisen, Blei werden wie bei Stannum chloratum an-  
gegeben erkannt.

### **Stannum bisulphuratum.**

(*Aurum musicum. Doppelt Schwefelzinn. Musivgold.*)

Formel:  $\text{SnS}_2$ .

**Bereitung.** 12 Theile Zinn bringe man in einem hessi-  
schen Tiegel zum Schmelzen, setze 5½ Theile zuvor erwärmtes  
Quecksilber hinzu, zerreibe das Amalgam in einem porcella-  
nenen Mörser, vermenge es innig mit 6 Theilen gepulvertem  
Salmiak und 7 Theilen gepulvertem Schwefel, schütte  
das Gemenge in einen weithalsigen Glaskolben, welcher nur zur  
Hälfte davon angefüllt wird, setze denselben ins Sandbad, um-  
gebe ihn zur Hälfte seiner Höhe mit Sand, und erhitze durch  
Kohlenfeuer so lange, bis aller Salmiak verflüchtigt ist und Schwe-  
feldämpfe aufzusteigen beginnen. Nach vollständigem Erkalten  
zerschlage man den Kolben, entferne die unter der bräunlich-  
gelben Masse befindliche harte stahlgraue Rinde, zerreibe erstere  
und bewahre sie als das reine Präparat auf. Die Ausbeute be-  
trägt gegen 12 Theile.

**Vorgang.** Wenn Zinn mit einem Ueberschuss von Schwefel  
erhitzt wird, so bildet sich das höchste Schwefelzinn =  $\text{SnS}_2$ .  
Damit aber alles Zinn geschwefelt werde, muss es sich im Zu-  
stande der feinsten Zertheilung befinden, welchen Zweck man  
durch die vorherige Amalgamation mit Quecksilber erreicht. Das  
Quecksilber verwandelt sich dabei in Zinnober.

4 M.-G. Sn, 1 M.-G. Hg und 9 M.-G. S bilden:

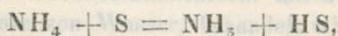
4 M.-G.  $\text{SnS}_2$  und 1 M.-G. HgS.

2940 Theile Zinn und 1266 Theile Quecksilber bedürfen also  
1809 Theile Schwefel. In dem obigen Verhältnisse findet sich

nur ein kleiner Ueberschuss von Schwefel. Der Salmiak soll bloss dazu dienen, durch sein Verdampfen die zu grosse Hitze zu mildern, weil sonst das höchste Schwefelzinn leicht wieder einen Theil Schwefel fahren lässt und zum niedrigsten Schwefelzinn =  $\text{SnS}$  reducirt wird. Im Anfange entwickelt sich durch Einwirkung eines Theils des gebildeten Schwefelzinns auf Salmiak: Schwefelammonium und Zinnchlorid.

1 M.-G.  $\text{SnS}_2$  und 2 M.-G.  $\text{NH}_3 + \text{Cl}$  bilden:  
1 M.-G.  $\text{SnCl}_2$  und 2 M.-G.  $\text{NH}_4 + \text{S}$ .

Sobald die Dämpfe des Schwefelammoniums die atmosphärische Luft berühren, zersetzen sie sich in Ammoniak und Schwefelwasserstoff



von denen das letztere durch Aufnahme von 1 M.-G. O wieder in Schwefel und Wasser verwandelt wird. Der grösste Theil des Salmiaks entgeht aber dieser Umwandlung in Schwefelammonium, weil er bald auf die Oberfläche der Schwefelverbindungen getrieben wird. Durch stärkeres Erhitzen entwickelt sich neben dem Salmiak auch der Zinnober und setzt sich im obern Theile des Kolbens als ein grauer Sublimat an, welcher von Zinnchlorid und Salmiak untermengt und umgeben ist. Endlich fängt das höchste Schwefelzinn, bei fortgesetzter Erhitzung, an, sich zu zersetzen und Schwefel zu verlieren. Diesen Zeitpunkt, der sich durch den charakteristischen Geruch des Schwefeldampfs zu erkennen giebt, muss man abwarten, weil er die Gewissheit verschafft, dass alles Zinn in die höchste Schwefelungsstufe verwandelt worden ist, — dann aber den Kolben vom Feuer entfernen, um keinen zu grossen Verlust zu erleiden. Demungeachtet wird man unter dem Musivgolde stets eine, gewöhnlich den sechsten Theil der ganzen Masse betragende stahlgraue Kruste von einfachem Schwefelzinn finden, die sich zum Theil schon gebildet hatte, ehe noch alles Zinn zum Bisulphuret geworden war, und entfernt werden muss. Daher, und wegen Zersetzung einer kleinen Menge Bisulphuret durch Salmiak (s. oben), fällt auch die Ausbeute, welche von 12 Theilen Zinn wenigstens 15 Theile betragen müsste, niedriger aus.

*Prüfung.* Das doppelte Schwefelzinn bildet bräunlichgelbe bis goldgelbe glänzende, fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose Schuppen. In der Hitze giebt es zunächst die Hälfte seines Schwefels ab und hinterlässt einfach Schwefelzinn, welches sich bei Abschluss der Luft nicht weiter verändert, an der Luft aber in entweichende schweflige Säure und in Zinnoxid verwan-

delt wird. Von den einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, vom Königswasser aber unter Abscheidung von Schwefel zu Zinnchlorid aufgelöst.

1 M.-G.  $\text{SnS}_2$ , 2 M.-G.  $\text{HCl}$  und 1 M.-G.  $\text{NO}_5$  bilden:

1 M.-G.  $\text{SnCl}_2$ , 2 M.-G.  $\text{S}$ , 2 M.-G.  $\text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{NO}_3$ .

Ein kleiner Theil Schwefel oxydirt sich dabei durch die salpetrige Säure zu Schwefelsäure.

### **Stibium purum.**

(*Regulus antimonii. Reines Antimon, Spießglanzkönig.*)

Formel:  $\text{Sb}$ .

**Bereitung.** Ein Gemenge von 100 Theilen gepulvertem Schwefelantimon, 42 Th. Eisenfeile, 10 Th. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und  $3\frac{1}{2}$  Th. gepulverter Holzkohle drücke man in einen Graphittiegel, welcher nur zu  $\frac{2}{3}$  davon angefüllt wird, ein, bedecke denselben lose mit einem Ziegelstein, und erhitze ihn in einem Windofen durch allmählig zu verstärkendes Feuer. Wenn die Masse in vollständigen Fluss gekommen ist, unterhalte man das Feuer noch  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch, hebe dann den Tiegel aus dem Ofen und lasse ihn bedeckt erkalten. Hierauf zerschlage man den Tiegel und befreie den im untern Theile desselben befindlichen Metallkuchen von den Schlacken. Die Ausbeute an Metall beträgt gegen 60 Theile.

16 Theile eines solchen oder des käuflichen bleifreien Antimons vermenge man im gepulverten Zustande mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. wasserfreiem kohlen-saurem Natron, schmelze das Gemenge in einem Graphit- oder hessischen Tiegel, erhalte die Masse, mit der Vorsicht, dass keine Kohlen hineinfallen, 1 Stunde lang im Flusse und lasse hierauf erkalten. Den von den Schlacken befreieten Regulus vermenge man abermals mit  $1\frac{1}{2}$  Th. kohlen-saurem Natron, erhalte ihn 1 Stunde lang im Flusse, und wiederhole dieses Schmelzen endlich zum dritten Male mit 1 Th. kohlen-saurem Natron. Sollte die jetzt über dem Metalle befindliche Schlacke noch sehr gefärbt (gelb) seyn, und eine Probe des Metalls vor dem Löthrohre auf Kohle noch einen Knoblauchgeruch verbreiten, so müsste dasselbe zum vierten Male mit 1 Th. kohlen-saurem

Natron geschmolzen werden. Die Ausbeute an reinem Antimon wird von 16 Theilen des rohen Regulus 14—15 Theile betragen.

*Vorgang.* Wird schwarzes Schwefelantimon  $\equiv \text{Sb}_2\text{S}_3$  mit metallischem Eisen in dem gehörigen Verhältnisse zusammengesmolzen, so vereinigt sich der Schwefel des erstern mit dem Eisen, das Antimon sammelt sich, wegen seiner grössern specifischen Schwere, im untern Theile des Tiegels und das Schwefeleisen bildet über demselben eine schützende Decke, die sogenannte Schlacke.

1 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 3 M.-G. Fe bilden:

2 M.-G. Sb und 3 M.-G. FeS.

2215 Theile Schwefelantimon erfordern also 1017 Theile Eisen, oder 100 Theile des erstern 45 Theile des letztern. Weil aber während der Schmelzung immer ein kleiner Verlust an Schwefelantimon stattfindet, so muss die Quantität des Eisens etwas verringert werden, widrigenfalls eine schwerschmelzbare Legirung von Antimon und Eisen entstehen würde. Wegen der Schwerschmelzbarkeit des entstandenen Schwefeleisens ist es kaum zu verhüten, dass nicht etwas Schwefeleisen dem Antimon beigeengt bleibt, daher ein solcher Regulus, wenn er anders brauchbar seyn soll, noch einmal mit Zusatz von Salpeter und dergl. umgeschmolzen werden muss. Jener Uebelstand lässt sich aber gleich bei der ersten Schmelzung beseitigen, wenn das Schwefeleisen in eine leichtflüssigere Verbindung verwandelt wird. Diesen Zweck erreicht man durch das Schwefelnatrium, welches aus der Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron entsteht.

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

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

892 Theile schwefelsaures Natron bedürfen mithin 304 Th. Kohlenstoff zur Reduction. Die gebildete Schlacke von Schwefelnatrium-Schwefeleisen wird von dem Regulus sorgfältig entfernt, was ohne Mühe gelingt.

Der so gewonnene Regulus ist indessen keineswegs rein zu nennen, sondern enthält stets noch etwas Eisen, Spuren von Schwefel, Kupfer, Arsen, mitunter auch Blei. Durch Schmelzen mit Schwefelantimon und kohlensaurem Natron werden ihm diese Verunreinigungen, bis auf das etwa vorhandene Blei, vollständig entzogen. Das Schwefelantimon giebt dabei seinen Schwefel zum Theil an die elektropositiven Metalle (Eisen und Kupfer), welche eine grössere Verwandtschaft dazu besitzen, und den Rest desselben, der zur Schwefelung jener Metalle nicht mehr erforderlich ist, an das kohlen-saure Natron, welches, in Schwefelnatrium umgewandelt, sich nun mit den Schwefelmetallen zu einer leicht-

flüssigen Masse vereinigt. Die Kohlensäure der Soda entweicht, der Sauerstoff des Natrons tritt aber an das Arsen, und bildet Arsensäure, welche mit einem andern Theile Natron in Verbindung geht. Die erste Schlacke enthält also, ausser überschüssigem kohlensaurem Natron: Schwefeleisen, Schwefelkupfer, Schwefelnatrium und arsensaures Natron. Die zweite und folgende Schmelzung mit kohlensaurem Natron (ohne Schwefelantimon) hat zum Zweck, dem Regulus die letzten Antheile jener bereits geschwefelten Metalle und des Arseniks zu entziehen. Ist nach der dritten Schmelzung die Schlacke noch sehr gelb gefärbt, so muss, zumal wenn eine Probe des Metalls vor dem Löthrohre auf Kohle noch einen Gehalt von Arsen durch den Knoblauchgeruch, den dieses bei seiner Verdampfung verbreitet, anzeigt, — zum vierten Male mit Soda geschmolzen werden. Das Hineinfallen von Kohlen in die schmelzende Masse muss deshalb verhütet werden, weil dadurch Arsen aus der Schlacke wieder reducirt wird. — Der Verlust, welchen man sowohl bei der Reduction des rohen Schwefelantimons, als auch bei der Reinigung des rohen Regulus erleidet, rührt theils von der Flüchtigkeit des Antimons selbst, theils von der leichten Oxydation desselben und der Flüchtigkeit seines Oxydes in der Glühhitze her.

*Prüfung.* Das gereinigte Antimon ist fast silberweiss, sehr glänzend, hart, spröde und von blättrig krystallinischem Gefüge. Sein spec. Gewicht beträgt 6,8. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei 425° C schmilzt es. In der Glühhitze zieht es den Sauerstoff der Luft leicht an, und verdampft als Oxyd in dicken weissen geruchlosen Dämpfen; besitzen dieselben einen knoblauchartigen Geruch, so deutet diess auf die Gegenwart von Arsen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure zu einer weissen Masse von schwefelsaurem Antimonoxyd auf. Salpetersäure oxydirt das Antimon je nach dem Grade ihrer Concentration und der Temperatur zu Oxyd, antimoniger Säure oder Antimonensäure, löst aber nur Spuren dieser Oxydationsstufen auf. In Königswasser löst es sich vollständig zu einer klaren farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, die Antimonchlorid =  $Sb_2 Cl_3$  enthält, und aus der das Antimon durch Wasser als basisches Chlorid fast vollständig wieder niedergeschlagen wird (s. Stibium chloratum). — Die, ausser Arsen, häufig vorkommenden Metalle als Kupfer, Blei, Eisen lassen sich am besten auf die Weise ausmitteln, dass man das feingepulverte Antimon mit seinem

halben Gewichte Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und ebensoviel Wasser 1 Tag lang warm digerirt, die saure Flüssigkeit abfiltrirt, bis beinahe zur Trockne verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt und in 3 Theile theilt. Zu dem einen Theile setze man Ammoniak im Ueberschuss; entsteht dadurch eine blaue Färbung, so ist Kupfer; entsteht in dem andern Theil durch Schwefelcyankalium eine rothe Färbung, so ist Eisen, und entsteht in dem dritten Theile durch schwefelsaures Natron ein weisser Niederschlag, so ist Blei zugegen. Bleibt beim Verdünnen der beinahe bis zur Trockne verdunsteten salpetersauren Flüssigkeit mit Wasser ein weisser Rückstand, der, nach dem Auswaschen, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen schwarz wird, so ist er schwefelsaures Bleioxyd, und zeigt an, dass das Antimon auch Schwefel enthält, der durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt worden war. Zeigt sich kein derartiger Rückstand und enthält die salpetersaure Flüssigkeit auch kein Blei, so kann natürlich doch Schwefel im Antimon, mithin Schwefelsäure in der sauren Flüssigkeit seyn, die dann sogleich mit einem Barytsalz zu finden ist.

### ***Stibium chloratum liquidum.***

(*Liquor stibii muriatici, Butyrum antimonii. Flüssiges Antimonchlorid, salzsaures Antimonoxyd, Spiessglanzbutter*).

Formel:  $Sb_2 Cl_3 + xHCl + xAq.$

**Bereitung.** 2 Theile gepulvertes rohes Schwefelantimon übergiesse man in einem geräumigen gläsernen Kolben nach und nach mit 8 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gew., setze den Kolben aufs Sandbad, füge, wenn keine merkliche Einwirkung mehr statt findet, 1 Theil Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzu, digerire noch so lange, bis im obern Theile des Kolbens keine gelbbraunen Dämpfe mehr sichtbar sind, und lasse erkalten. Die trübe gelbe Flüssigkeit gebe man auf ein Filter, das klar Durchgelaufene, etwa 9 Theile wiegende, in eine Retorte, lege diese ins Sandbad, destillire bei gelinder, kaum zum Kochen verstärkter Wärme so weit, bis die aus dem Retortenhalse fallenden Tropfen, in reinem Wasser aufgefangen, dasselbe weiss trüben, entferne hierauf die Retorte sogleich vom Feuer und leere ihren Inhalt nach dem Erkalten in

ein mit Glasstöpsel verschliessbares Glas. Die Ausbeute wird 6 Theile, und das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit 1,530 betragen. Soll das Präparat ein etwas geringeres spec. Gewicht besitzen, so lässt sich diess leicht durch successiven Zusatz kleiner Mengen Wasser erreichen.

Als äusserliches Mittel entspricht das auf die eben angegebene Weise bereitete flüssige Chlorantimon seinem Zwecke. Es enthält aber noch alle Verunreinigungen des rohen Schwefelantimons, welche indessen durch Rectification entfernt werden können. Zu diesem Behuf erhitze man die die salzsaure Auflösung des Schwefelantimons enthaltende Retorte, wenn das Ueberdestillirte anfängt, sich mit Wasser milchig zu trüben (wenn also noch etwa 6 Theile übrig sind), nach gewechselter Vorlage, und von jetzt an am besten über freiem Feuer so lange, bis der Rückstand fast ganz trocken ist, erwärme hierauf den Hals der Retorte seiner ganzen Länge nach, um die darin hängende feste Masse zu schmelzen und in die Vorlage überzuführen, und leere die letztere in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas aus. Das spec. Gew. dieses reinen Antimonchloridliquors ist geringer als das des rohen, nemlich kaum 1,40, wovon der Grund in der nunmehrigen Abwesenheit der fremden Salze und in dem unvermeidlichen Verluste eines kleinen Theils Chlorantimon, der im Rückstande bleibt, liegt. Wollte man, um diesem Verluste zu begegnen, bis zur vollständigen Trockne abrauchen, so müsste zuletzt sehr stark erhitzt werden, was leicht eine Verflüchtigung von etwas Eisenchlorid u. s. w., folglich eine neue Verunreinigung des Destillats herbeiführen würde. Da bei dieser Rectification das Uebergehende immer concentrirter wird, so hat man es, wie leicht einzusehen, ganz in seiner Gewalt, auch Flüssigkeiten von grösserer specifischer Dichtigkeit zu gewinnen.

*Vorgang.* Schwefelantimon löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Antimonchlorid auf.

1 M.-G.  $Sb_2 S_3$  und 3 M.-G.  $HCl$  bilden:

1 M.-G.  $Sb_2 Cl_3$  und 3 M.-G.  $HS$ .

2212 Theile schwarzes Schwefelantimon werden also durch 1302 Theile wasserfreie Salzsäure, welche in 5250 Theilen wasserhaltiger von 1,130 spec. Gew., in Chlorantimon und Schwefelwasserstoff verwandelt. Um aber eine Solution zu erhalten, muss die Salzsäure in bedeutendem Ueberschuss angewandt, d. h. es muss saures Chlorantimon gebildet werden, denn nur dieses löst sich, wenigstens in gewissem Grade, in reinem Wasser, während

sich das neutrale augenblicklich dadurch zerlegt (s. weiter unten). Im Anfange wirkt die Salzsäure sehr lebhaft ein, wesshalb sie, zur Verhütung des Uebersteigens, nur nach und nach zugesetzt werden darf; späterhin aber, wenn die Säure zum Theil absorbiert ist, hört die Reaction fast ganz auf, was sich durch den verdünnten Zustand, in welchen der noch freie Theil der Säure durch die schon vorhandene Chlorantimonlösung selbst versetzt ist, erklärt. Ein sehr bedeutender Ueberschuss von Salzsäure würde nun allerdings das noch vorhandene Schwefelantimon endlich auflösen; allein weit bequemer ist es, die Einwirkung durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure wieder zu beleben. Wegen noch frei vorhandener Salzsäure entsteht nun Königswasser (Chlor und salpetrige Säure), welches aus dem noch ungelösten Schwefelantimon sogleich den Schwefel abscheidet (der sich also in diesem Falle nicht als Schwefelwasserstoff entwickelt, sondern, und zwar als ein grauer Ballen, niederschlägt), und an dessen Stelle das Chlor setzt, während die salpetrige Säure =  $\text{NO}_2$  entweicht, aber in Berührung mit der Luft sogleich braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Das hiedurch erzeugte Chlorantimon bleibt mit dem bereits vorhandenen in der übrigen freien Salzsäure aufgelöst. Da die Einwirkung der Salpetersäure gegen das Ende gewöhnlich von einem plötzlichen Steigen der Flüssigkeit begleitet ist, so muss der Kolben wenigstens doppelt so geräumig seyn, als sein Inhalt beträgt. In folgendem Schema ist die Reaction der Salz- und Salpetersäure auf das Schwefelantimon versinnlicht:

2 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 6 M.-G.  $\text{HCl}$  und 3 M.-G.  $\text{NO}_5$  bilden:  
 2 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{Cl}_3$ , 6 M.-G.  $\text{S}$ , 6 M.-G.  $\text{HO}$  und 3 M.-G.  $\text{NO}_2$ .

Auch die fremden Metalle des Schwefelantimons (Eisen, Kupfer, Blei, Arsen) lösen sich mit auf; ferner bildet sich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Schwefel ein klein wenig Schwefelsäure, die sogleich an das Blei tritt. Beim Filtriren bleibt, ausser diesem schwefelsaurem Bleioxyd, der ausgeschiedene, aber mit geringen Mengen der Schwefelmetalle vermengte, daher graugefärbte Schwefel zurück. Enthielt das Schwefelantimon viel Blei, so kann auch ein Theil des schwerlöslichen Chlorbleies durch Filtration geschieden werden. Auswaschen darf man das Filtrum nicht, denn das noch darin befindliche Chlorantimon würde sich dadurch zersetzen, also doch theilweise im Papiere hängen bleiben, und die ablaufende Milch die übrige Solution nur verdünnen. Wird das gelbe Filtrat in einer Retorte erwärmt, so destillirt zuerst bloss wasserhaltige Salzsäure nebst

dem etwa vorhandenen Chlorarsen, und beobachtet man die Vorsicht, die Vorlage zu wechseln, oder die Destillation zu unterbrechen, wenn etwa  $\frac{1}{3}$  der Solution übergegangen ist, so erleidet man keinen Verlust an Chlorantimon. Weiterhin verflüchtigt sich auch dieses (als saure Verbindung) und sammelt sich in der Vorlage als eine farblose Flüssigkeit an; der Gehalt des Rückstandes an Wasser und freier Säure nimmt aber immer mehr ab, bis zuletzt reines (von Wasser und freier Säure freies) Antimonchlorid entweicht und sich in dem kältern Theile des Retortenhalses als eine weiße krystallinische Masse von butterähnlicher Consistenz ansetzt, die aber durch gelindes Erwärmen des Halses leicht wieder verflüssigt und so dem übrigen Destillate hinzugeführt werden kann. In der Retorte bleiben Chlorblei, Chloreisen und Chlorkupfer; das Chlorarsen ist schon mit dem ersten Drittheil des Destillats fortgeschafft.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass der ältere Name *Spiessglanzbutter* eigentlich nur dieser zuletzt auftretenden festen Masse gebührt, welche man in frühern Zeiten durch trockne Destillation von Antimon oder Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid erhielt. Hierbei blieb im erstern Falle reines Quecksilber (theilweise als Calomel), im zweiten Schwefelquecksilber in der Retorte, denn

2 M.-G. Sb und 3 M.-G. HgCl bilden:

1 M.-G.  $Sb_2Cl_3$  und 3 M.-G. Hg.

oder 2 M.-G. Sb und 6 M.-G. HgCl bilden:

1 M.-G.  $Sb_2Cl_3$  und 3 M.-G.  $Hg_2Cl$ .

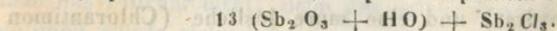
Ferner 1 M.-G.  $Sb_2S_3$  und 3 M.-G. HgCl bilden:

1 M.-G.  $Sb_2Cl_3$  und 3 M.-G. HgS.

*Prüfung.* Das auf die angegebene Weise bereitete flüssige Antimonchlorid ist eine (wegen beigemischtem Eisenchlorid) dunkelgelbe, im rectificirten Zustande aber wasserhelle Flüssigkeit von 1,4 spec. Gew., welche an der Luft raucht, einen scharf sauren Geruch und ähnlichen ätzenden Geschmack besitzt. Sein hervorstechendster Charakter besteht darin, durch eine gewisse Menge Wasser milchig getrübt zu werden. Wenig Wasser bewirkt keine sichtbare Veränderung; in dem Maasse aber, als es vermehrt wird, bildet sich ein immer stärkerer Niederschlag, so zwar, dass anfangs eine basische unlösliche Verbindung (Chlorantimon mit Antimonoxydhydrat) und eine saure lösliche (Chlorantimon mit Salzsäure) entstehen. Weiterhin wird aber auch diese saure lösliche Verbindung fast vollständig zerlegt, und wenn so viel Wasser zugegen ist, dass die überstehende Flüssigkeit keine Trübung mehr dadurch erleidet, so enthält letztere fast nichts als

Salzsäure und der Niederschlag fast alles Antimon als ein sehr basisches Salz von 9 — 10 pCt. Antimonchlorid und 90 — 91 pCt. Antimonoxydhydrat, \*) In der überstehenden Flüssigkeit befinden sich jetzt, wie gesagt, nur noch ganz geringe Mengen von Antimon, sowie die übrigen im Schwefelantimon etwa vorhanden gewesenen Metalle (Eisen, Kupfer, Blei), wenn das Chlorantimon nicht zuvor durch Rectifikation von diesen Metallen befreit war. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch Wasser, oder, was dasselbe ist, löst den durch Wasser entstandenen Niederschlag wieder auf. Versetzt man daher das flüssige Präparat zuvor mit einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure, so kann das Eisen durch Schwefelcyankalium an der rothen Färbung und das Blei durch schwefelsaures Natron an dem weissen Niederschlage leicht erkannt werden. Ist das Eisen in nicht gar zu geringer Menge vorhanden, so giebt es sich schon durch die mehr oder weniger gelbe Farbe des Präparats, und das Blei unter denselben Umständen durch die feinen weissen Nadeln von Chlorblei kund, welche entweder von selbst schon oder nach einiger Concentration der Flüssigkeit anschliessen. Kupfer wird durch Uebersättigen mit Ammoniak an der blauen Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkannt; sollte keine deutliche Färbung eintreten, so filtrire man die ammoniakalische Flüssigkeit ab, übersättige einen Theil derselben mit Essigsäure und setze Kaliumeisencyanür hinzu, wodurch nun bei Gegenwart von Kupfer eine braunrothe Trübung entstehen wird. Den andern Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit übersättige man mit Salzsäure, leite Schwefelwasserstoff hinein, schüttele den Niederschlag, wenn er nicht gelb aussehen sollte, mit Aetzammoniak, filtrire, rauche vorsichtig zur Trockne ab, und erhitzte den etwa gebliebenen Rückstand mit oxalsaurem Kali, wie in dem Artikel „Kalium oxyd. tart. stibiat.“ beschrieben ist. Bildet sich im obern Theile der Glasröhre ein Metallspiegel und entwickelt sich zugleich aus der Röhre ein nach Knoblauch riechender Dampf, so ist Arsen vorhanden.

\*) Drei derartige zu verschiedenen Zeiten mit einem Ueberschuss von Wasser erzeugte Niederschläge enthielten nemlich: 9,0, 9,2 und 10,2 pCt. Antimonchlorid; 10 pCt. entsprechen der Formel



**Stibium oxydatum.***(Antimonoxyd, Spiessglanzoxyd).*Formel:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ .

**Bereitung.** a) *Aus dem Schwefelantimon.* 12 Theile rohes Schwefelantimon löse man auf die im vorigen Artikel angegebene Weise in 48 Theilen roher Salzsäure und 6 Theilen Salpetersäure auf, verdünne die Solution mit so viel Wasser, als sie, ohne milchig zu werden, vertragen kann (etwa 24 Theile), filtrire, schütte das Filtrat in ein irdenes oder bei grössern Mengen hölzernes Gefäss, worin sich gegen 400 Th. reines Wasser befinden, und rühre alles gut durcheinander. Wenn man sich, nach vollständigem Absetzen des dadurch gebildeten Niederschlags, in einer Probe der überstehenden Flüssigkeit überzeugt hat, dass sie durch fernern Zusatz von Wasser nicht weiter getrübt wird (widrigenfalls noch 50 — 100 Theile Wasser hinzugegossen werden müssten), so dekantire man dieselbe, giesse frisches Wasser auf, und fahre mit dem Ab- und Aufgiesen so lange fort, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und auf Zusatz von Schwefelcyankalium keine Veränderung (Röthung) mehr erleidet. Hierauf gebe man den vollständig ausgewaschenen weissen Brei in eine porcellanene Schaal, erwärme, setze nach und nach 2 Theile zerriebenes krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, digerire noch 1 — 2 Stunden hindurch, wasche den Niederschlag, wie zuvor, mit reinem Wasser und zwar so lange aus, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber nicht mehr verändert wird, sammle ihn auf einem leinenen Seihetuch, presse und trockne ihn in gelinder Wärme. Man erhält ohngefähr 9 Theile Antimonoxyd.

b) *Aus dem metallischen Antimon.* 3 Theile feingepulvertes metallisches Antimon übergiesse man in einer geräumigen porcellanenen Schaal mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure, erhitze unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel über gelindem Kohlenfeuer bis zur Trockne, weiche die weissliche Masse mit Wasser auf, giesse den Brei in eine grosse Menge (gegen 100 Theile) Wasser, wasche ihn, wie unter a. angegeben, vollständig aus, digerire ihn in der Wärme mit krystallisirtem kohlensaurem Natron, welches man successiv so lange hinzusetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht ( $2\frac{2}{3}$  Theile Soda werden dazu ausreichen), wasche ihn abermals

aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt gegen  $3\frac{1}{2}$  Theile.

Die beiden vorstehend angegebenen Methoden zur Darstellung des Antimonoxyds sind die besten und zugleich billigsten, die erstere aber am bequemsten auszuführen und liefert das reinste Präparat.

*Vorgang.* a) Bereits in dem Artikel Stib. chloratum ist der Process beim Auflösen des Schwefelantimons und beim Präcipitiren der Auflösung mit Wasser genau beschrieben worden. Aus dem dort Gesagten ergibt sich, dass der Niederschlag, wenn er durch so viel Wasser, als nur immer erforderlich bis keine Trübung mehr entsteht, erhalten war, gegen 10 Proc. Antimonchlorid, folglich gegen 90 Proc. Antimonoxydhydrat enthält, mithin der Formel  $13 (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}) + \text{Sb}_2\text{Cl}_5$  entspricht. Durch die Behandlung des rohen Schwefelantimons mit Salpetersäure haltiger Salzsäure werden auch die demselben fast immer anhängenden Verunreinigungen als: Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelisen in den auflöselichen Zustand versetzt, d. h. in resp. Arsenchlorid, Kupferchlorid, Bleichlorid und Eisenchlorid verwandelt, aber von dem Wasser nicht, wie das Antimon, wieder niedergeschlagen, sondern durch Auswaschen vollständig entfernt. Das Antimon selbst fällt so vollständig nieder, dass etwa nur  $\frac{1}{10}$  davon in dem sauren Waschwasser aufgelöst bleibt und verloren geht. Das Wasser muss vom Anfange bis zu Ende destillirtes seyn, denn Brunnenwasser würde, wegen seines steten Gehalts an schwefelsauren Salzen, das zwar schwer-, aber in reinem Wasser vollständig lösliche Bleichlorid in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandeln und den Antimonniederschlag bleihaltig machen. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Schwefel des Schwefelantimons bildet sich auch ein wenig Schwefelsäure, die sogleich an das Blei tritt; doch ist die Quantität des dadurch erzeugten schwefelsauren Bleioxyds sehr unbedeutend, und der grösste Theil des Bleichlorids bleibt als solches in der Auflösung. Natürlich vermehrt sich die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, wenn die rohe Salzsäure Schwefelsäure enthält. Beides übt aber weiter keinen Nachtheil auf die Reinheit des Antimonoxyds aus, wenn man, wie oben vorgeschrieben, die Auflösung des Schwefelantimons vor der Filtration mit so viel Wasser, als sie ohne milchig zu werden verträgt, vermischt. Hiedurch schlägt sich das in der concentrirten sauren Solution etwa noch aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd vollständig nieder und bleibt hernach auf dem Filter.

Das aus 12 Theilen rohem Schwefelantimon erhaltene Algarothpulver beträgt im getrockneten Zustande gewöhnlich 9 Theile. Behufs der nachherigen Zersetzung mit Soda darf es aber nicht erst getrocknet werden, weil es dadurch seine Lockerheit verliert und der Einwirkung des Alkalis mehr widersteht. Die Soda verliert, wenn sie mit dem weissen breiigen Niederschlage in der Wärme in Berührung kommt, ihre Kohlensäure, welche unter Brausen entweicht, der Sauerstoff des Natrons tritt an das Antimon des im Algarothpulver enthaltenen Chlorantimons, das Chlor an das Natrium und das Antimonoxyd fällt mit 1 M.-G. Wasser verbunden, sammt dem übrigen im Algarothpulver befindlichen Antimonoxydhydrat nieder.

1 M.-G. 13 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ ) +  $\text{Sb}_2\text{Cl}_3$  und 3 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$  bilden:

14 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , 3 M.-G.  $\text{NaCl}$ , 3 M.-G.  $\text{CO}_2$  und 29 M.-G.  $\text{HO}$ .

29250 Theile Algarothpulver bedürfen also 5358 Theile Soda und da 29250 Theile des erstern ohngefähr 39000 Theilen Schwefelantimon entsprechen, so wären auf 12 Theile Schwefelantimon eigentlich nur  $1\frac{1}{3}$  Th. Soda erforderlich. Ein kleiner Ueberschuss von Soda ist aber nicht leicht zu umgehen, und jedenfalls muss dieselbe in dem Maasse angewandt werden, dass die über dem Antimonoxyde stehende Flüssigkeit das Curcumapapier deutlich braunfärbt, damit man von der vollständigen Zersetzung des Algarothpulvers überzeugt wird. Auf der andern Seite muss man aber auch einen zu grossen Ueberschuss von Soda vermeiden, denn dieser wirkt, wenn auch in geringem Grade, wiederum auflösend auf den Niederschlag, und vermindert sonach die Ausbeute.

b) Metallisches Antimon wird von verdünnter und kalter concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen; heisse concentrirte Säure löst es aber auf, indem ein Theil derselben das Metall in Oxyd verwandelt, welches sich mit dem andern Theile Säure vereinigt, und schweflige Säure entweicht.

2 M.-G.  $\text{Sb}$  und 6 M.-G.  $\text{SO}_3$  bilden:

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

1612 Theile Antimon bedürfen also 3678 Theile Schwefelsäurehydrat, oder 3 Theile beinahe 7 Theile. Damit die Einwirkung der Säure möglichst vollständig stattfinde, muss das Antimon sehr fein gepulvert seyn und die Masse beständig umgerührt werden. Nichtsdestoweniger bleiben aber stets geringe Mengen des Metalls unangegriffen, daher die trockne Masse keine vollkommen weisse Farbe, sondern einen Stich ins Graue zeigt. Durch viel

Wasser wird das neutrale schwefelsaure Antimonoxyd in freie Schwefelsäure, worin nur sehr wenig Antimonoxyd gelöst bleibt, und in unlösliches basisch schwefelsaures Antimonoxyd zerlegt. Letzteres ist aber kein so basisches Salz als das Algarothpulver, sondern enthält auf 2 M.-G. neutrales schwefelsaures Antimonoxyd bloss 7 M.-G. Antimonoxyd, mithin sind durch Behandlung mit Wasser nur 21 M.-G. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden.

9 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$  und  $x \text{HO}$  bilden:  
 1 M.-G.  $7 (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}) + 2 (\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3)$  und  
 21 M.-G.  $\text{SO}_3 + x \text{HO}$ .

Nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser bleiben also noch 6 M.-G. Schwefelsäure zu entfernen, welche 6 M.-G. Soda erfordern.

1 M.-G.  $7 (\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}) + 2 (\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3)$  und  
 6 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$  bilden:  
 9 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , 6 M.-G.  $\text{NaO} + \text{SO}_3$ , 6 M.-G.  $\text{CO}_2$   
 und 58 M.-G.  $\text{HO}$ .

20998 Theile basisch schwefelsaures Antimonoxyd bedürfen also 10716 Theile Soda, und da 20998 Theile des erstern 14508 Antimon entsprechen, so kommen auf 3 Theile Antimon  $2\frac{1}{2}$  Soda. Aus dem unter a. entwickelten Grunde muss aber ein kleiner Ueberschuss von Soda angewandt werden.

*Prüfung.* Das reine Antimonoxyd ist ein weisses (mit metallischem Antimon bereitet etwas ins Graue spielendes), geruch- und geschmackloses Pulver. In verschlossenen Gefässen erhitzt, verliert es sein Wasser, färbt sich gelb, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse; stärker erhitzt verflüchtigt es sich vollständig. Geschieht die Erhitzung an offener Luft, so wird es gleichfalls gelb, schmilzt aber nicht, sondern nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in feuerbeständige antimonige Säure  $= \text{Sb}_2\text{O}_4$ , die nach dem Erkalten wieder weiss erscheint. Auf Kohle reducirt es sich leicht zu Metall, dieses oxydirt sich aber sogleich wieder, und verflüchtigt sich in dicken weissen Dämpfen, welche die Kohle weiss beschlagen. Von Salzsäure wird es, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst, und daraus durch Wasser als basisches Chlorid (Algarothpulver) fast vollständig niedergeschlagen. Auch Weinsteinsäure löst das Oxyd leicht auf, und diese Lösung erleidet durch Wasser keine Trübung. Beide Auflösungen werden durch Schwefelwasserstoff dunkelorange-roth niedergeschlagen. Sieht das Oxyd grau aus, so enthält es metallisches Antimon und hinterlässt dann beim

Behandeln mit den genannten Säuren einen metallisch glänzenden Rückstand. Von solcher Beschaffenheit ist das mittelst Schwefelsäure oder Salpetersäure aus dem Regulus dargestellte. Hinterlässt das mit dem Präparate geschüttelte Wasser beim Verdunsten einen Rückstand, so zeigt diess an, dass nicht hinreichend ausgewaschen war. Etwa anhängende Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure (wenn nemlich das mit Hülfe einer dieser Säuren bereitete Oxyd mit Soda entweder gar nicht oder nur unvollständig behandelt war) erkennt man durch halbstündige warme Digestion mit einer Auflösung von reinem kohlsaurem Natron, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Essigsäure und Zusatz von resp. Chlorbaryum, essigsäurem Silber und 1 Tropfen saurer Indigosolution, wenn in den ersten beiden Fällen Trübung und im dritten durch gelindes Erwärmen Entfärbung stattfindet. Auch die arsenige Säure wird bei der Digestion mit Sodalösung leicht aufgenommen und nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff an dem gelben Niederschlage erkannt. Da dieser Niederschlag aber auch von einer geringen Menge durch die Soda aufgelösten Antimonoxyds herrühren kann (in welchem Falle er freilich dunkler aussieht), so erhitze man ihn zur Sicherheit mit oxalsaurem Kali nach dem in dem Artikel „Kalium oxyd. tart. stib.“ beschriebenen Verfahren. An verdünnte Salpetersäure darf das Präparat nichts als Spuren von Antimonoxyd abgeben; entsteht daher in der damit digerirten Säure durch Schwefelelyankalium eine rothe Färbung, so ist Eisen, oder durch Ammoniak im Ueberschuss eine blaue Färbung, so ist Kupfer, oder durch schwefelsaures Natron ein weisser Niederschlag, so ist Blei vorhanden. Geringe Mengen von Kupfer können, wie bei Stibium choratum, nach Beseitigung des Eisens durch Ammoniak, Filtration, Uebersättigen des Filtrats mit Salpetersäure, an der mittelst Kaliumeisencyanür entstehenden rothbraunen Trübung erkannt werden. Möglicherweise könnte in dem Antimonoxyd, besonders wenn es durch Digestion des Metalls mit Salpetersäure bereitet war, auch eine höhere Oxydationstufe des Antimons (antimonige oder Antimonsäure) enthalten seyn. Um diess zu ermitteln, vermenge man 3 Theile des fraglichen Oxyds mit 1 Theil feingepulvertem Schwefelantimon, schütte das Gemenge in einen kleinen Kolben, füge in den Hals des Kolbens eine Gasleitungsröhre, deren äusseres Ende in verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit taucht und erhitze den Kolben über einer Spiritusflamme so lange, bis sein Inhalt in vollständigen Fluss gekommen und einige Minuten lang darin erhalten ist.

Die ammoniakalische Flüssigkeit übersättige man mit Salzsäure und leite Schwefelwasserstoff hinein. War das Antimonoxyd rein, so wird keine Veränderung eintreten; enthielt es aber antimonige oder Antimonsäure, so entsteht eine milchige Trübung. Diese Probe beruht darauf, dass das Antimonoxyd mit dem Schwefelantimon unverändert (zu dem sogenannten Vitrum antimonii) zusammenschmilzt, dass aber die antimonige oder Antimonsäure, um dieselbe Verbindung (das Vitrum antimonii) zu bilden, zuvor resp. 1 oder 2 M.-G. Sauerstoff abgeben muss; dieser in Freiheit gesetzte Sauerstoff aber eine Portion Schwefelantimon zu Antimonoxyd und (entweichender) schwelliger Säure oxydirt.

9 M.-G.  $Sb_2O_4$  und 1 M.-G.  $Sb_2S_3$  bilden:

10 M.-G.  $Sb_2O_3$  und 3 M.-G.  $SO_2$ .

Oder: 9 M.-G.  $Sb_2O_5$  und 2 M.-G.  $Sb_2S_3$  bilden:

11 M.-G.  $Sb_2O_3$  und 6 M.-G.  $SO_2$ .

Die schwellige Säure wird vom Ammoniak aufgenommen, durch die Salzsäure wiederum frei gemacht und durch den Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser zersetzt.

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

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

### *Stibium sulphuratum aurantiacum.*

(*Stibium persulphuratum, Sulphur auratum antimonii,  
Orangefarbiges Schwefelantimon, Antimonpersulphid,  
Sulphuraurat*).

Formel:  $Sb_2S_5$ .

*Bereitung.* a) *Aus dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium.* 8 Theile getrocknetes und gepulvertes Glaubersalz vermenge man innig mit 6 Theilen feingepulvertem Schwefelantimon und 3 Theilen feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen (am besten Graphit-) Tiegel, welcher nur zu  $\frac{5}{8}$  davon angefüllt wird, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, setze ihn in einen gut ziehenden Windofen, und erhitze ihn durch allmählig zu verstärkendes Kohlenfeuer. Wenn die Masse in vollständigen Fluss gekommen ist und nicht mehr schäumt, erhitze man sie noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, giesse sie sodann in einen gusseisernen Kes-

sel, den man sogleich mit einem gutschliessenden Deckel versieht, stosse sie nach dem Erkalten gröblich, koche in demselben Kessel erst den Tiegel, in welchem noch ein Theil der Masse hängen geblieben ist, mit 30 — 40 Theilen Wasser aus, entferne denselben, schütte die übrige Masse zu der kochenden Lauge, setze  $1\frac{1}{2}$  Theile gepulverten Schwefel hinzu, unterhalte das Sieden noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang und filtrire. Die klare Lauge verdunste man möglichst rasch in einer porcellanenen Schaaale so weit, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe Spuren von Krystallisation zeigt, filtrire sie noch heiss und lasse sie in einem gut bedeckten porcellanenen oder gläsernen Gefässe mehrere Tage hindurch an einem kühlen Orte stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle sammle man in einem Trichter, breite sie, nachdem die anhängende Lauge möglichst vollständig abgetropft ist, auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier aus, und verwahre sie, wenn sie sich ziemlich trocken zeigen, einstweilen in einem verkorkten Glase auf. Die restirende Lauge verdunste man wie angegeben weiter, trockne das neuerdings erhaltene Salz auf Papier und füge es dem übrigen hinzu. Die letzte Mutterlauge wird weggegossen. Sämmtliches Salz löse man in seinem vierfachen Gewichte Wasser auf, filtrire die Lösung, verdünne sie noch mit ihrem 8 — 12fachen Volum Wasser in einem irdenen oder hölzernen Gefässe, welches im Ganzen nur zu  $\frac{2}{3}$  davon angefüllt wird, und setze unter Umrühren nach und nach so lange arsenfreie verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit eine entschieden saure Reaction angenommen hat. 24 — 27 Theile verdünnte Schwefelsäure werden dazu erforderlich seyn. Die Operation muss, wegen des in grosser Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs, im Freien vorgenommen und das Einathmen des Gases möglichst vermieden werden. Den Niederschlag wasche man durch wiederholtes Dekantiren und Aufgiessen frischen, zuletzt destillirten Wassers aus, bringe ihn endlich in einen Spitzbeutel, presse, trockne ihn in gelinder Wärme, und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe im Dunkeln auf. Sein Gewicht wird  $5\frac{1}{2}$  bis 6 Theile betragen.

b) *Aus dem Schwefelantimon-Schwefelcalcium.* 3 Theile Kalkhydrat, 2 Theile gepulvertes Schwefelantimon und  $1\frac{1}{2}$  Theile gepulverten Schwefel bringe man mit 24 Theilen Wasser in einem gusseisernen Kessel, welcher nur zu  $\frac{2}{3}$  davon angefüllt wird, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen, setze, wenn die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, das Kochen noch  $\frac{1}{4}$  Stunde

lang fort und filtrire. Den von der Lauge möglichst befreiten Brei erhitze man neuerdings unter beständigem Umrühren mit 24 Theilen Wasser und filtrire zu dem Vorigen. Nach vollständigem Erkalten verdünne man die klare Lauge noch mit 40 bis 60 Theilen Wasser, und präcipitire dieselbe, unter den bei a) angegebenen Cautelen, mit arsenfreier Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist. Gegen 6 Theile Säure von der angegebenen Stärke reichen zu diesem Zwecke hin. Den Niederschlag wasche, sammle, trockne und bewahre man wie dort. Um sicher zu seyn, dass aller Kalk entfernt werde, setze man das Waschen so lange fort, bis oxalsaures Ammoniak in dem Waschwasser keine Trübung mehr hervorbringt. Die Ausbeute kommt der vorigen gleich, d. h. 2 Theile Schwefelantimon liefern wieder gegen 2 Theile.

*Vorgang.* a) Beim Glühen von schwefelsaurem Natron, Schwefelantimon und Kohle entzieht die letztere dem erstern den Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas (daher das Steigen und Schäumen der Masse), und das neu entstandene Schwefelnatrium vereinigt sich zu 3 M.-G. mit 1 M.-G. Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze, dem Hyposulphantimoniit des Natriums.

3 M.-G.  $\text{NaO} + \text{SO}_3$ , 1 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 12 M.-G. C bilden:  
1 M.-G.  $3 \text{NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  und 12 M.-G. CO.

2676 Theile wasserfreies schwefelsaures Natron erfordern daher 2212 Theile Schwefelantimon und 912 Theile Kohlenstoff; wegen Unreinheit der Hölzkohle muss die Quantität derselben etwas vermehrt werden. Länger, wie angegeben, darf man die Erhitzung nicht fortsetzen, weil sich sonst ein Theil des Schwefelantimons durch den Sauerstoff der Luft zu Antimonoxyd oxydirt, welches sich durch die überschüssige Kohle zu Metall reducirt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht, so findet keine höhere Schwefelung des Schwefelnatriums statt, sondern nur der andere Faktor des Schwefelsalzes, das Schwefelantimon, verwandelt sich in Persulphid =  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , so dass also die Zusammensetzung des Salzes nunmehr  $3 \text{NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  (im krystallisirten Zustande =  $3 \text{NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 18 \text{HO}$ ) ist. Auf 2212 Theile Schwefelantimon reichen also 402 Theile Schwefel aus. Das Krystallisiren der Lauge geschieht, um das fast immer im rohen Schwefelantimon enthaltene Arsen zu entfernen, welches in die Mutterlauge übergeht. Eisen, Kupfer, Blei bleiben als unlösliche Schwefelmetalle schon beim Filtriren zurück. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt das Salz unter Mitwirkung des Wassers in der Art, dass der Schwefel des Schwefelnatriums mit dem

Wasserstoff des Wassers unter Aufbrausen entweicht, das Natrium an den Sauerstoff des Wassers, und das Natriumoxyd an die Schwefelsäure tritt, während das höchste Schwefelantimon als solches in orangefarbigen Flocken niederfällt.

1 M.-G.  $3 \text{NaS} + \text{Sb}_2 \text{S}_3$ , 3 M.-G.  $\text{SO}_3$  und 3 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:  
3 M.-G.  $\text{NaO} + \text{SO}_3$ , 3 M.-G.  $\text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{Sb}_2 \text{S}_5$ .

Anfangs bildet sich ein unlösliches basisches Salz, welches blassgelb aussieht und sich durch die hellgelbe Trübung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, und erst durch einen hinreichenden (etwas überschüssigen) Zusatz von Säure zerlegt sich dasselbe vollständig. Denkt man sich 2676 Theile schwefelsaures Natron in Schwefelnatrium verwandelt und an die entsprechende Menge Schwefelantimon gebunden, so bedürfen dieselben 11034 Theile verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure auf 5 Theile Wasser). Diese Quantität Säure hat man aber niemals nöthig, weil durch das Krystallisiren ein Theil des Schwefelsalzes verloren geht, oder vielmehr, um das Arsen zu trennen, verloren gehen muss. Bedient man sich einer arsenhaltigen Schwefelsäure, so fällt dieses Metall durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs mit dem Goldschwefel als Schwefelverbindung nieder. Wegen des durch die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs bewirkten Aufbrausens darf das Präcipitirgefäss nicht ganz mit der Lauge angefüllt werden.

b) Wenn Kalk, Schwefelantimon und überschüssiger Schwefel mit Wasser gekocht werden, so giebt ein Theil Kalk seinen Sauerstoff an einen Theil Schwefel zur Bildung von unterschwefliger Säure ab, mit welcher sich der übrige Kalk zu leicht löslichem unterschwefligsaurem Kalk  $= \text{CaO} + 2 \text{SO}$  verbindet; der seines Sauerstoffs beraubte Kalk, nunmehr Calcium, nimmt ein Aequivalent Schwefel auf, das Schwefelantimon verwandelt sich in Persulphid  $= \text{Sb}_2 \text{S}_5$ , und letzteres tritt mit dem Schwefelcalcium zu einem leicht löslichen Schwefelsalze zusammen.

9 M.-G.  $\text{CaO}$ , 2 M.-G.  $\text{Sb}_2 \text{S}_3$  und 16 M.-G.  $\text{S}$  bilden:

2 M.-G.  $3 \text{CaS} + \text{Sb}_2 \text{S}_5$  und 3 M.-G.  $\text{CaO} + 2 \text{SO}$ .

4176 Theile Kalkhydrat ( $\text{CaO} + \text{HO}$ ) erfordern also 4424 Theile Schwefelantimon und 3216 Theile Schwefel. Die Menge des Kalks muss aber, wegen der darin stets vorhandenen Verunreinigungen, nicht unbedeutend vermehrt werden, was um so eher geschehen kann, weil ein Ueberschuss nicht schadet. In demselben Grade darf aber die Quantität des Schwefels nicht steigen, denn setzt man mehr davon hinzu, als zur Bildung der in obigem Schema enthaltenen Verbindungen hinreicht, also auf 2 Theile

Schwefelantimon mehr als  $1\frac{1}{2}$  Theile, so bildet sich ausserdem noch *freies* Schwefelcalcium, welches, wenn es mehr als 1 M.-G. Schwefel enthält, bei der Zersetzung mit Säure Schwefel fallen lässt (siehe den Artikel Sulphur praecipitatum), mithin den Sulphuraurat vereinigt. Die gegenseitige Einwirkung der Materialien erfolgt mit dem Beginne des Kochens und ist von einem Brausen und Steigen der Flüssigkeit begleitet, daher der Kessel, zur Verhütung des Ueberlaufens, noch hinreichend leeren Raum haben muss. Das Gusseisen wird dabei nicht merklich angegriffen, und von den fremden Metallen des Schwefelantimons bleiben Eisen, Kupfer, Blei als Schwefelverbindungen, neben überschüssigem Kalk und dessen Beimengungen, beim Filtriren zurück, während das etwa vorhandene Arsen mit in die Solution übergeht. Durch Krystallisation lässt sich hier das Arsen nicht, wie beim Schwefelantimon-Schwefelnatrium, entfernen, weil das Schwefelantimon-Schwefelcalcium nur sehr schwierig krystallisirt und beim Abdampfen grossentheils zerlegt wird. Enthält also das in Arbeit genommene Schwefelantimon Arsen, so wird auch der Goldschwefel arsenhaltig, und darf mithin nicht zum innerlichen Gebrauche verwendet werden. Salzsäure zerlegt in der dunkelgelben Auflösung (welche, wie aus dem Gesagten erhellt, bei richtigem Verhältniss der Materialien Schwefelantimon - Schwefelcalcium und unterschwefligsauren Kalk enthält) zunächst das Schwefelantimon-Schwefelcalcium, indem ihr Wasserstoff mit dem Schwefel des Schwefelcalciums als Schwefelwasserstoff entweicht, ihr Chlor mit dem Calcium leicht lösliches Chlorcalcium bildet, und das höchste Schwefelantimon niederfällt.

1 M.-G. 3 CaS + Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und 3 M.-G. HCl bilden:

3 M.-G. CaCl, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

Die Salzsäure darf keine oder nur Spuren von Schwefelsäure enthalten, widrigenfalls Gyps mit niederfallen würde. Auch von Arsen muss sie frei seyn, weil sich sonst dieses Metall durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelarsen verwandelt und mit präcipitirt. Bald nach beendigter Präcipitation fängt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit an, sich weiss zu trüben. Diess rührt daher, dass die im Uebermass\* zugesetzte Salzsäure weiterhin auch auf den unterschwefligsauren Kalk zersetzend einwirkt, sich mit dessen Kalk verbindet und die unterschweflige Säure frei macht, welche aber in demselben Momente in schweflige Säure und Schwefel zerfällt.

2 M.-G. SO = 1 M.-G. SO<sub>2</sub> und 1 M.-G. S.

Trifft nun die so eben entstandene schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff, von der sich immer noch eine Portion in der Flüs-

sigkeit aufgelöst befindet, zusammen, so zersetzt sie sich damit in Schwefel und Wasser:

1 M.-G.  $\text{SO}_2$  und 2 M.-G. HS bilden:

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

Wir haben also hier eine doppelte Ursache des, bald nach der Präcipitation des Goldschwefels durch die Salzsäure eintretenden Trübwerdens der überstehenden Flüssigkeit, nemlich: die freiwillige Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, und die der letztern auf Kosten des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasser. Die Einwirkung der Salzsäure auf den unterschwefligsauren Kalk erfolgt jedoch, bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit, nur langsam, so zwar, dass der grössere Theil desselben noch als solcher mit dem Waschwasser entfernt wird. Daher beträgt auch der dadurch in den Präcipitat gelangende *freie* Schwefel im Ganzen nicht viel, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der beim Auftreten einer hinreichenden Menge schwefliger Säure augenblicklich verschwinden müsste, verliert sich erst durch wiederholtes Waschen des Niederschlags. Nichts desto weniger sieht der auf diese Art bereitete Sulphuraurat, wegen jener *Beimengung* von Schwefel, etwas heller von Farbe aus als der aus dem nach a) dargestellten Schwefelantimon-Schwefelnatrium erhaltene. Noch blasser wird er ausfallen, wenn verhältnissmässig mehr Schwefel genommen war, als vorgeschrieben worden ist, weil dann durch das Kochen, ausser den normalen Verbindungen, zugleich auch *freies* höheres Schwefelcalcium entstand, welches bei der Zersetzung mittelst Salzsäure Schwefel fallen lässt (s. oben).

*Prüfung.* Der Goldschwefel ist ein zartes, gesättigt orange-farbiges (nach der Methode b. bereitet etwas helleres) geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft verändert er sich nicht; aber dem Einflusse von Luft und Licht zugleich ausgesetzt, wird er allmählig etwas blässer. Diese Farbenveränderung beruht auf der Anziehung von Sauerstoff und Verwandlung des Antimons in Oxyd und Freilegung des Schwefels.

1 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und 5 M.-G. S.

Ob sich hierbei auch ein Theil Schwefel oxydirt, wie man glauben sollte, will ich noch unentschieden lassen; einige darüber angestellte Versuche gaben mir ein negatives Resultat. In einer engen unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt er, verliert 2 M.-G. Schwefel und hinterlässt ein schwarzes Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, dem Antimon. crud.

im Ansehn und in der Zusammensetzung gleichen Masse erstarrt. Wird diese Masse bei vollkommenem Abschluss der Luft bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt sie unverändert; der geringste Luftzutritt aber entzündet sie, der Schwefel verbrennt zu schwefeliger Säure und das Antimon verwandelt sich in Oxyd, von dem ein kleiner Theil in weissen Dämpfen entweicht, der grössere Theil aber, sich höher oxydirend, als feuerbeständige antimonige Säure zurückbleibt. Verdünnte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure wirken nicht auf den Goldschwefel ein; concentrirte Salzsäure aber löst ihn in der Hitze unter Zurücklassung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

1 M.-G.  $Sb_2S_5$  und 3 M.-G.  $HCl$  bilden:

1 M.-G.  $Sb_2Cl_5$ , 2 M.-G.  $S$  und 3 M.-G.  $HS$ .

Die Auflösung wird durch Wasser milchig (s. Stibium chloratum). In Aetzkalilauge löst er sich leicht und vollständig auf, erleidet aber eine theilweise Zerlegung, indem Schwefelkalium und Antimonsäure entstehen, von denen jenes an das übrige Schwefelantimon und diese an das übrige Kali tritt.

8 M.-G.  $Sb_2S_5$  und 18 M.-G.  $KO$  bilden:

5 M.-G.  $3KS + Sb_2S_5$  und 3 M.-G.  $KO + Sb_2O_5$ .

Auch in Aetzammoniak ist er löslich, jedoch in weit geringerer Menge; zu 1 Theil werden 200 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht erfordert. Bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, so ist freier Schwefel zugegen, sieht der Rückstand braun aus, so enthält der Goldschwefel niedrigstes Schwefelantimon, und ist er weiss, so kann man auf Antimonoxyd schliessen. Letzteres wird durch gelinde Digestion des Goldschwefels mit einer Auflösung von Weinsteinsäure, worin jenes Oxyd sich leicht auflöst, Filtriren und Einleiten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen, wenn ein gelbrother Niederschlag entsteht. Durch Schütteln mit destillirtem Wasser darf der Goldschwefel nichts Lösliches abgeben; in der abfiltrirten Flüssigkeit kann etwa vorhandene Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt, Salzsäure durch salpetersaures Silber, Kalk durch oxalsaures Ammoniak, Magnesia (nach Abscheidung des Kalks) durch phosphorsaures Ammoniak entdeckt werden. Kalk, Magnesia können aber auch mit Kohlensäure verbunden dem Präparate beigemischt seyn; in diesem Falle entsteht durch kalte Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ein Brausen, und in der abfiltrirten und mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit sind dann beide Basen wie angegeben zu erkennen. Entsteht in der salpetersauren Flüssigkeit durch Ammoniak allein schon ein Nieder-

schlag, so ist Thonerde zugegen. Kieselerde wird durch Kochen des Goldschwefels mit conc. Salzsäure, Filtriren, Auswaschen mit Weinsteinsäure, dann mit Wasser, Trocknen und Erhitzen des Rückstandes im Platinlöffel nachgewiesen, wenn ein weißes, in Säuren unlösliches Pulver bleibt. Die Behandlung mit Salzsäure hat nemlich den Zweck, das Antimon aufzulösen, wobei ein Theil des Schwefels (s. oben) und die etwa vorhandene Kieselerde ausgeschieden wird. Um diesen Rückstand vollständig von der anhängenden Antimonlösung zu befreien, muss man erst mit Weinsteinsäure waschen, weil Wasser das Antimon wieder niederschlagen würde. Beim Glühen entweicht der Schwefel und die Kieselerde erscheint dann rein. Die salzsaure Lösung kann auf Blei, Eisen, Kupfer, wie bei Stibium chloratum angegeben, mittelst schwefelsaurem Natron, Schwefelelyankalium und Ammoniak geprüft werden. Arsen entdeckt man am sichersten nach dem beim Brechweinstein (S. 447) mitgetheilten Verfahren, nemlich durch Verpuffen mit (der vierfachen Menge) Salpeter, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden Tiegel trägt, die Masse nach viertelständiger Erhitzung erkalten lässt, in Wasser aufweicht, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, fast zur Trockne abraucht, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff streichen lässt u. s. w. Beim Verpuffen muss hier die Quantität des Salpeters vermehrt werden, um den Schwefel sowohl wie das Antimon vollständig zu oxydiren.

1 M.-G.  $Sb_2S_3$  und 7 M.-G.  $KO + NO_5$  bilden:

1 M.-G.  $KO + Sb_2O_3$ , 5 M.-G.  $KO + SO_3$ ,

1 M.-G.  $KO + NO_3$  und 6 M.-G.  $NO_2$ .

2617 Theile Goldschwefel erfordern daher 8862 Theile Salpeter.

Unter dem Namen Sapo stibiatus (Sapo antimonalis, Spiessglanzseife) ist eine, jedoch wenig haltbare, Verbindung nach hie und da im Gebrauch, welche durch Auflösen von 1 Th. Goldschwefel in einer hinreichenden Menge warmer Aetzkalkilauge (wozu gegen 3 Theile einer Lauge von 1,333 spec. Gew. nöthig sind), Verdünnen der Auflösung mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, Filtriren, Zusatz von 6 Theilen geschabter medicinischer Seife und rasches Abdampfen zur Consistenz einer Pillenmasse bereitet wird. Die Operation darf man nicht in metallenen, sondern man muss sie in porcellanenen Geschirren vornehmen, doch ist es auch hier kaum zu

vermeiden, dass dieselben, durch Einwirkung der Aetzlauge auf die Glasur, ein wenig angegriffen werden, und das Präparat kieselerdehaltig machen. Während des Abrauchens nimmt die Masse, besonders gegen das Ende, mitunter eine röthliche Farbe an, die durch neuen Zusatz von Kalilauge wieder verschwindet. Das Präparat ist in einem verschlossenen Gefässe aufzubewahren.

*Vorgang.* Kalilauge zerlegt sich, indem sie den Goldschwefel auflöst, theilweise mit diesem, wie schon oben angeführt wurde, und bildet Schwefelantimon-Schwefelkalium und antimon-saures Kali.

8 M.-G.  $Sb_2S_5$  und 18 M.-G. KO bilden:

5 M.-G.  $3 KS + Sb_2S_5$  und 3 M.-G.  $KO + Sb_2O_3$ .

20936 Theile Goldschwefel erfordern also eigentlich nur 10620 Theile wasserfreies Kali oder 40845 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 pCt. Kali); um aber eine vollständige Auflösung zu erhalten, d. h. um auch das neuentstandene antimon-saure Kali in den auflöselichen Zustand zu versetzen, muss die Quantität der Lauge bedeutend vermehrt werden. Die Seife löst sich in der alkalischen Solution beim Erwärmen leicht auf, und bietet, als Gemengtheil der Verbindung, im Grunde genommen nur das Mittel dar, das Schwefelantimon-Schwefelkalium in eine zur medicinischen Anwendung passendere Form zu bringen. Wenn die Masse während des Abrauchens eine röthliche Farbe bekommt, so ist daran die Einwirkung der Luft Schuld, daher das Abrauchen möglichst beschleunigt werden muss. Ein Theil des Schwefelantimon-Schwefelkaliums zerfällt nemlich in diesem Falle in seine Bestandtheile, von denen das Schwefelantimon frei gelegt wird und sich durch seine Farbe zu erkennen giebt, während das Schwefelkalium auf Kosten des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft: unterschwefligsaures und kohlen-saures Kali bildet.

2 M.-G. KS, 4 M.-G. O und 1 M.-G.  $CO_2$  bilden:

1 M.-G.  $KO + 2 SO$  und 1 M.-G.  $KO + CO_2$ .

Dass die rothe Farbe durch neuen Zusatz von Kalilauge wieder verschwindet, ist nun leicht erklärlich.

*Prüfung.* Die Spiessglanzseife ist eine weisslichgraue, bröckliche Masse, welche einen schwachen hepatischen Geruch und einen ähnlichen, zugleich aber auch laugenhaften Geschmack besitzt. Frisch bereitet löst sie sich in Wasser vollständig auf; die Lösung reagirt stark alkalisch, entwickelt auf Zusatz von Salzsäure unter Brausen Schwefelwasserstoff und lässt einen orangerothen Niederschlag fallen. Das Schwefelkalium trennt sich

nemlich vom Schwefelantimon, bildet Chlorkalium und Schwefelwasserstoff und der andere Faktor des Schwefelsalzes, der Goldschwefel, schlägt sich nieder. Durch längeres Aufbewahren zer setzt sich die Verbindung so vollständig, dass weder eine voll ständige Auflösung im Wasser mehr erfolgt, noch durch Säure Schwefelwasserstoff entbunden und Goldschwefel niedergeschlagen wird; sie muss dann verworfen werden. Es zerlegt sich nemlich durch die Einwirkung der Luft nach und nach nicht bloss das Schwefelkalium (in der oben angegebenen Weise), sondern auch das Schwefelantimon oxydirt sich zu Antimonsäure und (aus un terschweffiger Säure nach und nach übergehender) Schwefelsäure, welche beide an Kali treten. Hierdurch wird alles freie Kali gebunden, und beim Behandeln mit Wasser scheidet sich antimon saures Kali als ein weisses Pulver aus. Hieraus ergibt sich die praktische Regel, die Spiessglanzseife nicht auf lange Zeit vor rätbig zu halten.

### ***Stibium sulphuratum rubeum.***

(*Kermes minerale. Rothbraunes Schwefelantimon, Mineralkermes.*)

Formel des oxydfreien:  $Sb_2S_3 + HO$ .

Formel des oxydhaltigen:  $(Sb_2S + HO) + x(NaO + Sb_2O_3)$ .

*Bereitung.* Bei diesem Präparate befindet man sich in Ver legenheit, wenn man eine allgemein brauchbare Vorschrift geben soll, denn fast alle bis jetzt bekannt gewordenen Bereitungs weisen liefern Produkte von verschiedener Zusammensetzung. Das grösste Hinderniss hiebei die Ungewissheit dar, ob der Kermes oxydfreies oder oxydhaltiges Schwefelantimon seyn und wie viel Antimonoxyd er im letztern Falle enthalten soll? Bevor diese Fragen entschieden sind, darf der Apotheker nicht anders als streng nach der Vorschrift seiner Landes-Pharmakopöe ar beiten, um den an sein Präparat zu machenden gesetzlichen An forderungen zu entsprechen. Im Nachfolgenden werde ich mich daher darauf beschränken, eine gute Methode zur Bereitung des oxydfreien Kermes, und eine (wenigstens was Ausbeute und Ansehn des Präparats betrifft) empfehlenswerthe zur Bereitung eines oxydhaltigen zu geben. Ganz besondere Rücksicht werde ich aber der Theorie, namentlich des oxydhaltigen, worüber noch

so manche Zweifel herrschen, widmen. Uebrigens wird dieser Artikel weniger voluminös ausfallen, als diess in den meisten Lehrbüchern der Fall ist, wofür mir meine Leser vielleicht Dank wissen.

a) *Des oxydfreien.* 8 Theile getrocknetes und gepulvertes Glaubersalz, 6 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 3 Theile gepulverte Kohle schmelze man, innig vermengt, auf die in dem vorigen Artikel a) angegebene Weise, koche die Masse wie dort, aber ohne Zusatz von Schwefel, mit 30—40 Theilen Wasser aus, filtrire, verdünne das Filtrat noch mit 100—150 Theilen Wasser, präcipitire mit arsenfreier verdünnter Schwefelsäure, wasche und trockne den Niederschlag bei gelinder Wärme. Die Ausbeute wird 5—5½ Theile betragen.

b) *Des oxydhaltigen.* 6 Theile getrocknetes und gepulvertes kohlsaures Natron, 5 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 1 Th. gepulverten Schwefel vermenge man innig miteinander, drücke das Gemenge in einen irdenen Schmelztiegel, welcher nur zu  $\frac{3}{4}$  davon angefüllt wird, ein, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, erhitze ihn in einem gut ziehenden Windofen so lange, bis sein Inhalt vollständig geschmolzen ist und sich nicht mehr aufblähet, und giesse hierauf in einen gusseisernen Kessel aus. Die erstarrte braune Masse pulvere man nach dem Erkalten; in dem Kessel erhitze man 100 Theile Wasser zum Sieden, lege zuerst den Tiegel hinein, um das noch darin Hängengebliebene abzulösen, nehme dann den Tiegel wieder heraus, schütte die gepulverte Masse hinzu, koche unter beständigem Umrühren noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, ersetze das inzwischen verdunstete Wasser durch neues kochend-heisses und filtrire die Lauge sogleich in einen Hafen oder ein Fass, in welchem sich gegen 2000 Theile lauwarmses Wasser befinden. Nachdem man den Inhalt des Filters noch mit kochendem Wasser nachgewaschen hat, rühre man die in dem Präcipitirgefäß vereinigten Flüssigkeiten anhaltend durcheinander, und überlasse sie einige Tage hindurch der Ruhe. Sollte sich nach dieser Zeit der Niederschlag noch nicht gehörig gesetzt haben, so rühre man das Ganze wiederum anhaltend um und setze noch Wasser hinzu. Den durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser, Absetzenlassen und Dekantiren gereinigten Niederschlag sammle man auf einem leinenen Seihetuch und trockne ihn in ganz gelinder Wärme. Er wird gegen 3½ Theile wiegen. — Um die zum Auswaschen dieses Niederschlags nothwendigen

grossen Mengen destillirten Wassers — des Brunnenwassers darf man sich nemlich nicht bedienen — zu ersparen, kolire man, ohne zuvor auszuwaschen, den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag ab, trockne ihn in ganz gelinder Wärme, reibe ihn fein und behandle ihn nun wiederholt so lange mit frischen Quantitäten kalten Wassers, bis dasselbe weder alkalische Reaction noch Geschmack mehr zeigt, worauf man ihn abermals trocknet.

*Vorgang.* a) Wegen des Processes beim Schmelzen von schwefelsaurem Natron, Schwefelantimon und Kohle verweise ich auf den vorigen Artikel. Wasser löst aus der Masse das gebildete Natrium-Hyposulphantimoniit  $= 3 \text{ NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5$  auf, und lässt die überschüssige Kohle nebst den im rohen Schwefelantimon enthaltenen fremden und in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetallen (Eisen, Kupfer, Blei) zurück, während sich das etwa vorhandene Schwefelarsen (auf Kosten eines Theils Schwefelnatrium ein dem Hyposulphantimoniit analoges Natrium-Hyposulpharseniit bildend) mit auflöst. Die filtrirte Auflösung ist (fast) farblos und trübt sich in verschlossenen Gefässen nicht. Krystallisirt kann sie unter den gewöhnlichen Umständen (beim Zutritt der Luft) nicht werden, was zur Entfernung des Schwefelarsens sehr wünschenswerth wäre, denn sie zersetzt sich zum Theil beim Abrauchen in der Weise, dass ein Theil des Schwefelnatriums seinen Schwefel an das Schwefelantimon abgibt und höchstes Schwefelantimon  $= \text{Sb}_2\text{S}_5$  bildet. Letzteres vereinigt sich nun mit dem noch unzersetzten Schwefelnatrium zu Natrium-Sulphantimoniat  $= 3 \text{ NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5$  (demselben Salze, aus welchem durch Säuren der Sulphaurat gefällt wird). Da aber die zur Entstehung dieses Sulphantimoniats nöthige Menge Schwefelnatrium nicht mehr vorhanden ist, so zersetzt sich wiederum ein Theil des neu gebildeten höchsten Schwefelantimons, um Schwefelnatrium zu erzeugen, in Folge dessen, ausser Natrium, auch Antimon in Freiheit gesetzt wird. Diese Vorgänge lassen sich folgendermaassen anschaulich machen.

4 M.-G.  $3 \text{ NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5$  zerfallen in:

8 M.-G. Na, 4 M.-G. NaS und 4 M.-G.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ;

und diese setzen sich um in:

3 M.-G.  $3 \text{ NaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5$ , 3 M.-G. Na und 2 M.-G. Sb.

Die in Freiheit gesetzten 3 M.-G. Natrium und 2 M.-G. Antimon nehmen so viel Sauerstoff aus der Luft auf, dass 3 M.-G. Natron und 1 M.-G. Antimonsäure gebildet werden.

3 M.-G. Na, 2 M.-G. Sb und 8 M.-G. O bilden:

1 M.-G.  $3 \text{ NaO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ .

Kürzer lässt sich die Sache erklären, wenn man von 1 M.-G. Natrium-Hyposulphantimoniit sogleich allen Schwefel auf 3 M.-G. Natrium-Hyposulphantimoniit überträgt, und zu jenem: 8 M.-G. Sauerstoff setzt:

4 M.-G. 3 NaS + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 8 M.-G. O bilden:

3 M.-G. 3 NaS + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und 1 M.-G. 3 NaO + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kommt zu der Auflösung des Natrium-Hyposulphantimoniits verdünnte Schwefelsäure, so wird Wasser zersetzt; der Sauerstoff des Wassers tritt an das Natrium, die Schwefelsäure an das neuentstandene Natron, der Wasserstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Schwefel des Schwefelnatriums zu flüchtigem Schwefelwasserstoff und das Schwefelantimon fällt als ein rother flockiger Niederschlag zu Boden.

1 M.-G. 3 NaS + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 3 M.-G. SO<sub>3</sub> und 3 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. NaO + SO<sub>3</sub>, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Wie man sieht, bedarf es hier derselben stöchiometrischen Menge Schwefelsäure, wie wenn 1 M.-G. Natrium-Sulphantimoniit (zum Behuf der Bereitung des Goldschwefels) zersetzt wird.

b) Wenn kohlsaures Natron (oder Kali) mit Schwefelantimon geschmolzen wird, so entweicht die Kohlensäure und verursacht ein Aufblähen der Masse. 3 M.-G. Natron geben in demselben Momente an 1 M.-G. Schwefelantimon den Sauerstoff ab und nehmen dafür dessen Schwefel auf; die neuentstandenen 3 M.-G. Schwefelnatrium verbinden sich mit 1 M.-G. Schwefelantimon zu Natrium-Sulphantimoniit, und das neuentstandene 1 M.-G. Antimonoxyd bindet 2 M.-G. Schwefelantimon zu dem sogenannten Spiessglanzsafran (Crocus antimonii, Crocus metallorum, Stibium oxydatum fuscum). Die geschmolzene Masse führt wegen ihrer leberbraunen Farbe den Namen Spiessglanzleber (Hepar antimonii).

3 M.-G. NaO + CO<sub>2</sub> und 4 M.-G. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bilden:

1 M.-G. 3 NaS + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 1 M.-G. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
und 3 M.-G. CO<sub>2</sub>.

2001 Theile kohlsaures Natron erfordern mithin 8860 Th. Schwefelantimon. Geschah die Schmelzung in diesem Verhältnisse der Ingredienzien, so löst sich beim Kochen der Masse mit Wasser das Natrium-Sulphantimoniit (nebst dem etwa vorhandenen Schwefelarsen) auf, der Spiessglanzsafran bleibt (nebst Schwefeleisen, -Kupfer, -Blei) zurück und aus der abfiltrirten Lösung schlägt sich beim Erkalten nichts nieder. Um nun — um was es sich bei der Darstellung des Kermes eigentlich handelt — aus der heiss filtrirten Lösung durch blosses Erkalten,

also ohne Zusatz von Säure, einen Niederschlag zu bekommen, muss die Menge des kohlensauren Alkalis vermehrt werden, und in dem Grade als diess geschieht, nimmt auch die Quantität des Niederschlags zu. Das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron zerlegt nemlich den Spiessglanzsafran (die Verbindung von 1 M.-G. Antimonoxyd und 2 M.-G. Schwefelantimon), und nimmt daraus Antimonoxyd, bei hinreichender Menge von Soda alles Antimonoxyd auf, während das Schwefelantimon an das Natrium-Sulphantimoniit tritt und dieses in ein saures Salz =  $3 \text{ NaS} + 3 \text{ Sb}_2 \text{ S}_5$  verwandelt. Man kann entweder annehmen, dass die Zerlegung des Spiessglanzsafrans durch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron schon während des Schmelzens im Tiegel erfolgt, oder, dass sie erst beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser stattfindet. Mag man nun der einen oder der andern Ansicht huldigen\*), so steht so viel fest, dass bei einem hinreichenden Ueberschuss von Soda, wie er in der oben gegebenen Vorschrift enthalten ist, die geschmolzene Masse fast vollständig von kochendem Wasser aufgelöst wird, dass aber diese Auflösung beim Erkalten eine starke rothbraune Trübung erleidet. Die heisse Auflösung enthält, wie aus dem Gesagten hervorgeht, saures Natrium-Sulphantimoniit, Antimonoxyd und kohlensaures Natron; das Antimonoxyd durch Hülfe der Soda aufgelöst. Das saure Schwefelsalz kann indessen nur in der Hitze bestehen; beim Erkalten der Solution zerfällt es wieder in neutrales Salz, welches (nebst dem Schwefelarsen) gelöst bleibt, und in freies Schwefelantimon, welches sich als ein amorphes Hydrat ausscheidet. Aber auch das Antimonoxyd, welches sich durch Hülfe der Soda in so reichlicher Menge in dem kochenden Wasser gelöst hatte, fällt beim Erkalten grösstentheils wieder heraus, und zwar nicht amorph, sondern krystallinisch und mit Natron chemisch vereinigt. Der Niederschlag ist also ein Gemenge von amorphem Schwefelantimon-Hydrat und krystallinischem,

\*) Meine Erfahrungen sprechen für die erstere Ansicht, wonach nemlich schon beim Schmelzen (und vorzugsweise nur hiebei) die Trennung des Antimonoxyds vom Schwefelantimon erfolgt. Schmilzt man nemlich (nach Liebig) 4 Th. Schwefelantimon mit 1 Theil Soda, und kocht die Masse hernach mit Sodalösung aus, so erhält man, wenn auch die Gesamtmenge der Soda die des Schwefelantimons übertrifft, doch kaum 1 Theil Kermes.

natronhaltigem Antimonoxyd. Die beiden Gemengtheile lassen sich unter dem Mikroskope leicht unterscheiden; das Schwefelantimon erscheint in braunrothen Kügelchen, das Antimonoxyd-Natron in weissen, durchsichtigen Krystallen. Damit der Niederschlag recht fein vertheilt ausfalle, muss die siedendheiss filtrirte Auflösung sogleich mit einer grossen Menge warmen Wassers in Berührung gebracht werden. Diess führt freilich wieder den Uebelstand mit sich, dass sich der Niederschlag in der Regel schwer absetzt und ausserordentlich grosse Mengen Wasser zum Auswaschen bedarf. Doch lässt sich, wenn man Ursache haben sollte, das destillirte Wasser zu schonen, dadurch abhelfen, dass man den Niederschlag vor dem Auswaschen sammelt und trocknet, dann wieder mit Wasser anreibt und nun erst auswäscht. Zum Auswaschen darf man sich nur des kalten Wassers bedienen, denn heisses entzieht nicht bloss Natron und Antimonoxyd, sondern bewirkt auch eine theilweise Oxydation des Schwefelantimons. — Da sich schon bei einmaligem Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser fast alles auflöst, so fällt die Nothwendigkeit einer zweiten Auskochung von selbst weg; ein zweites Auskochen wäre auch kaum ausführbar, denn man müsste zu diesem Zweck sämmtliche Flüssigkeit, aus der sich der Kermes geschieden hat, erst wieder einengen, was eine fast gänzliche Zersetzung des darin enthaltenen Schwefelsalzes zur Folge hätte.

Die oben gegebene Vorschrift zur Bereitung des oxydhaltigen Kermes (6 Th. Soda, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel) enthält auf 4 M.-G. Schwefelantimon über 15 M.-G. kohlen-saures Natron, und hat sich als praktisch erwiesen, d. h. das darin überschüssig vorhandene Natronkarbonat (über 12 M.-G.) reicht aus, um den Spiessglanzsafran (die Verbindung von 1 M.-G. Antimonoxyd und 2 M.-G. Schwefelantimon) vollständig zu zerlegen. Der frei hinzugesetzte (über 8 M.-G. betragende) Schwefel führt eine Verminderung von Antimonoxyd herbei, indem eine gewisse Portion Schwefelnatrium auf seine Kosten und nicht auf Kosten des Schwefelantimons erzeugt wird. Es versteht sich, dass die Menge des Schwefels ein gewisses Maass nicht überschreiten darf, widrigenfalls gar kein Antimonoxyd entstehen würde. So lange aber noch Soda im Ueberschusse sich befindet, bildet sich auch Antimonoxyd. Wird im Gegentheil die Menge der Soda bedeutend über das vorgeschriebene Quantum überschritten, so kann der Fall eintreten, dass alles gebildete Antimonoxyd beim Erkalten der Solution gelöst bleibt, folglich oxydfreier Kermes niederfällt.

Die meisten Vorschriften zur Bereitung des Kermes enthalten weniger als 6 Theile Soda (oder eine dieser entsprechende Menge kohlen-saures Kali) auf 5 Theile Schwefelantimon; daher bleibt beim Auskochen mit Wasser ein beträchtlicherer Rückstand (mehr Spiessglanzsafran) auf dem Filter, und hieraus erklären sich zugleich die geringern Ausbeuten.

Nachdem ich nun die Theorie der Kermesbildung, die, wie man sieht, nicht so schwierig ist, wie sie auf den ersten Blick erscheint, auseinandergesetzt habe, muss ich noch einiger Nebenumstände gedenken, deren Kenntniss zur Vollständigkeit des Ganzen gehört, die aber, in die eigentliche Theorie des Präparats mit eingeflochten, diese nur complicirt, wo nicht den Meisten unverständlich machen würden. In dem Rückstande von der Auskochung der geschmolzenen Masse bemerkt man nemlich fast immer metallisch glänzende Theile, welche sich bei näherer Prüfung als reines Antimon zu erkennen geben. Andererseits besitzt die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes niedergeschlagen hat, die Eigenschaft, auf Zusatz von Säuren Goldschwefel ( $Sb_2S_5$ ) fallen zu lassen. Beide Thatsachen stehen miteinander in innigster Beziehung. Das Schwefelnatrium hat eine grosse Neigung, mit dem höchsten Schwefelantimon in Verbindung zu treten; da aber im vorliegenden Falle die zur Umwandlung des niedrigsten Schwefelantimons ( $Sb_2S_3$ ) in höchstes erforderliche Menge Schwefel fehlt, so muss ein Theil des Schwefelantimons selbst diesen Schwefel hergeben, in Folge dessen das Antimon dieses Schwefelantimons metallisch ausgeschieden wird.

9 M.-G. NaS und 5 M.-G.  $Sb_2S_5$  bilden:

3 M.-G.  $3 NaS + Sb_2S_5$  und 4 M.-G. Sb.

Die Verbindung des Schwefelnatriums mit dem höchsten Schwefelantimon löst sich in Wasser ohne Zersetzung auf, bleibt also in der über dem ausgeschiedenen Kermes stehenden alkalischen Lauge; kommt zu dieser Lauge verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und der negative Factor jenes Schwefelsalzes, das höchste Schwefelantimon, fällt nieder. Uebrigens darf man nicht glauben, dass dieser Niederschlag nur höchstes Schwefelantimon ist. Aus dem früher Mitgetheilten ist bekannt, dass jene Lauge, ausser freiem kohlen-saurem Alkali, wesentlich das neutrale Natrium-Hyposulphantimoniit ( $3 NaS + Sb_2S_5$ ) enthält, folglich fällt auch niedrigstes Schwefelantimon ( $Sb_2S_3$ ) mit nieder, die verschiedenen Schwefelungsstufen des Antimons sehen sich aber im *frisch präcipitirten, noch feuchten* Zustande so ähnlich, dass man leicht die eine für die andere

halten, und Gemenge mehrerer dem blossen Ansehn nach gar nicht mehr erkennen kann. —

Der noch hie und da gebräuchliche sogenannte nasse Weg zur Bereitung des (oxydhaltigen) Kermes, wo nemlich feingepulvertes Schwefelantimon mit kohlen-saurem Natron (oder Kali) nicht geschmolzen, sondern unmittelbar mit einer wässrigen Lösung dieser Carbonate gekocht wird, liefert dieselben Produkte wie der trockne Weg, aber eine weit geringere Ausbeute an Kermes. Es kommt hierbei nicht allein auf das Verhältniss des kohlen-sauren Alkalis zum Schwefelantimon, sondern auch auf die Menge des Wassers an; je verdünnter die Auflösung, um so weniger wird das Schwefelantimon angegriffen, und umgekehrt. Das Auskochen muss mit ein und derselben Lauge mehrere Male wiederholt werden; die nach einander erhaltenen Niederschläge sind indessen ungleich zusammengesetzt, d. h. der erste enthält wenig oder kein Antimonoxyd, die folgenden aber immer mehr davon. Es ist nemlich klar, dass das überschüssig vorhandene kohlen-saure Alkali sich gleich bei der ersten Kochung mit Antimonoxyd sättigen wird, dass mithin bei den folgenden Kochungen mit derselben Lauge das immer neuerdings wieder gebildete Antimonoxyd wohl in der Hitze aufgelöst bleiben kann, aber beim Erkalten herausfallen muss. Man pflegt dann die verschiedenen Präcipitate vor dem Gebrauche miteinander zu vermengen. Offenbar verdient aber der trockne Weg zur Bereitung des Kermes den Vorzug vor dem nassen.

*Prüfung.* Der Kermes ist ein mehr oder weniger braunrothes, zartes, geruch- und geschmackloses Pulver. Der oxydfreie besitzt stets eine dunklere Farbe und zeigt sich unter starker Vergrösserung in Form von amorphen Kügelchen, der oxydhaltige als ein Gemenge dieser Kügelchen mit farblosen Krystallchen von Antimonoxyd-Natron. Der nach der Vorschrift b. bereitete Kermes enthält gegen  $\frac{1}{2}$  dieses natronhaltigen Antimonoxys. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, verliert der Kermes Wasser, kommt dann in Fluss, entbindet etwas Schwefel, welcher sich nebst dem Wasser im obern Theile der Röhre anlegt und hinterlässt eine stahlgraue krystallinische Masse vom Ansehn des gewöhnlichen Schwefelantimons, die aber, wegen der Gegenwart von Antimonoxyd, ein mehr oder weniger röthliches Pulver giebt. Das Auftreten von freiem Schwefel bei dieser Erhitzung wird durch die Gegenwart des Wassers und der Luft bedingt. Der Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers wirken nemlich gleichzeitig auf einen Theil Schwefelantimon; es bilden sich Antimon-

oxyd, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, letztere beiden zerfallen aber wieder in Wasser und Schwefel.

2 M.-G. HS und 1 M.-G. SO<sub>2</sub> bilden:

2 M.-G. HO und 3 M.-G. S.

An offner Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und das Antimon verwandelt sich grösstentheils in feuerbeständige antimonige Säure.

Salzsäure löst den Kermes unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht auf; die Auflösung wird durch Wasser milchig (s. Stibium chloratum). Eine Auflösung von Weinsteinssäure entzieht dem oxydhaltigen Kermes das Antimonoxyd und lässt oxydfreies Schwefelantimon-Hydrat zurück; diese Auflösung trübt sich nicht auf Zusatz von Wasser. Umgekehrt löst Aetzkalilauge vom oxydhaltigen Kermes das Schwefelantimon auf und lässt das Antimonoxyd zurück; die Auflösung enthält unterantimoniges Sulphit. In Aetzammoniak ist er nur in sehr geringer Menge, nemlich zu  $\frac{1}{1120}$  löslich. An kaltes destillirtes Wasser darf der Kermes nichts abgeben, ihm also weder eine alkalische Reaction, noch die Eigenschaft ertheilen, durch salpetersauren Baryt, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak oder phosphorsaures Ammoniak getrübt zu werden (s. Stib. sulph. aur.). Ueberhaupt verweise ich in Bezug auf die Verunreinigung mit Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselerde, Blei; Eisen, Kupfer, Arsen auf den vorigen Artikel.

## ***Strontium chloratum.***

(*Strontiana muriatica. Chlorstrontium, salzsaurer Strontian*).

Formel: Sr Cl + 6 HO.

**Bereitung.** 3 Theile feingepulverten Cölestin menge man innig mit 1 Theil feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, bringe zuletzt noch eine dünne Schicht Kohlenpulver darauf, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, welchen man noch mit Eisendrath befestigt, verstreiche die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, setze, nachdem der Kitt getrocknet ist, den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, gebe anfangs schwaches, wenn aber der Tiegel durchwärmt ist, starkes Kohlen-

feuer, welches man noch durch Aufsetzen einer mit Röhre versehenen Kuppel bis zum Weissglühen verstärkt, und, je nach der Menge des Cölestins, 1—3 Stunden unausgesetzt unterhält. Damit die Zersetzung möglichst vollständig erfolge, behandle man in einem Tiegel nie über 100 Unzen auf einmal. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, leere man seinen Inhalt unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, in 9 Theile destillirtes oder Regenwasser, welches sich in einem, unter freiem Himmel stehenden, 20 Theile Wasser fassenden irdenen Hafen befindet, und setze nach und nach in kleinen Portionen so lange gemeine Salzsäure hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit das Curemapapier nur noch schwach braun färbt. Die Quantität der zu verbrauchenden Säure lässt sich im Voraus nicht genau bestimmen, weil der schwefelsaure Strontian selten oder nie so vollständig durch Kohle zerlegt wird, dass nicht neben dem Schwefelstrontium noch etwas schwefelsaurer Strontian bleibt; ich bedurfte in der Regel 3 — 3½ Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht. Wegen des entweichenden Schwefelwasserstoffgases muss man alle Vorsicht anwenden, um nicht zuviel davon einzuathmen. Die Salzlauge wird nun filtrirt, dann mit noch so viel Salzsäure versetzt, dass die alkalische Reaction gänzlich verschwindet, und zur Krystallisation verdunstet. Die Lauge muss sehr concentrirt seyn, bis sie anfängt zu krystallisiren. Nach dem zweiten Anschuss sammle man die Krystalle in einem Trichter, lasse sie vollständig abtropfen, breite sie sodann auf Druckpapier aus und lasse sie an der Luft trocknen. Die Mutterlauge verdunste man zur Trockne und verwende das trockne Salzpulver zu technischen Zwecken. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Salz beträgt ohngefähr 1½ Theil und an eingetrocknetem etwa ebensoviel.

*Vorgang.* Der Cölestin ist schwefelsaurer Strontian, wie er aber in der Natur vorkommt, fast stets mit Kupfer, Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk, Baryt verunreinigt. Wird er mit Kohle einer starken Glühhitze ausgesetzt, so giebt er an diese seinen Sauerstoff ab, es bildet sich (bei Ueberschuss von Kohle) Kohlenoxydgas, welches entweicht und Schwefelbaryum bleibt zurück.

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

1 M.-G.  $\text{SrS}$  und 4 M.-G.  $\text{CO}$ .

1148 Theile Cölestin bedürfen also 304 Theile reinen Kohlenstoff, wegen der Unreinheit der Holzkohle muss aber auf 3 Th. Cölestin wenigstens 1 Th. Kohle genommen werden. Auch die übrigen dem Minerale anhängenden schwefelsauren Verbindungen

verwandeln sich durch die Kohle in Schwefelmetalle. Die auf dem Gemenge befindliche Schicht Kohlenpulver soll den oxydirenden Einfluss der Luft verhindern. Bei dem Eintragen der geglüheten und erkalteten Masse in das Wasser, muss fortwährend umgerührt werden, weil sich sonst steinharte Klumpen bilden, die selbst der Einwirkung der Säure lange widerstehen. Die hinzukommende Salzsäure bildet Chlorstrontium und Schwefelwasserstoff:

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

1 M.-G. SrCl und 1 M.-G. HS,

welches letztere unter Aufbrausen grösstentheils gleich entweicht, und sowohl dieses Brausens wegen die Anwendung eines geräumigen Hafens, als auch wegen seiner Schädlichkeit die Ausführung der Operation im Freien nöthig macht. Ganz vollständig darf das Schwefelstrontium nicht gleich zersetzt werden, damit das Eisen, Kupfer und Mangan (als Schwefelmetalle) ausgeschieden bleiben, und sogleich durch Filtriren getrennt werden können. Erst nach der Filtration verwandelt man, durch Uebersättigen mit Salzsäure, den Rest des aufgelösten Schwefelstrontiums gleichfalls in Chlorstrontium. Um das Strontiansalz rein, d. h. auch von Baryt, Kalk und Magnesia frei zu erhalten, muss es krystallisirt werden; wegen seiner Leichtlöslichkeit kann dieser Zweck aber nur durch starkes Einengen der Lauge erreicht werden, wesshalb auch nur der erste und zweite Anschuss als reines Chlorstrontium zu betrachten sind. Der folgende Anschuss enthält fast immer schon etwas von jenen Verunreinigungen, die Lauge wird daher nach der zweiten Krystallisation zur Trockne verdunstet, und dieses Salz zu Anwendungen, wo die fremden Salze nicht schaden, z. B. zum Rothfeuer benutzt.

Beim Zersetzen der geglüheten Masse mit Salzsäure scheidet sich der Cölestin, welcher nicht in Schwefelstrontium verwandelt war, ab; man sammelt ihn und hebt ihn zu einer neuen Glühung mit Kohle auf.

*Prüfung.* Das Chlorstrontium krystallisirt in wasserhellen sechsseitigen Säulen, die meistens als Nadeln erscheinen, keinen Geruch, und einen scharfsalzigen, bitteren Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Wärme verliert es sein Wasser ohne zu schmelzen, in der Glühhitze geräth es in Fluss, erleidet aber keine weitere Veränderung dabei. Vom Wasser bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur nur  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts, in der Kochhitze noch weniger zur Auflösung; Weingeist von  $80\frac{2}{3}$  nimmt bei gewöhnlicher Temperatur

$\frac{1}{4}$ , im Kochen  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts auf. Die Lösungen reagiren neutral; die geistige brennt mit rother Flamme. Entsteht in der wässrigen Lösung durch Kieselfluorwasserstoffsäure sogleich oder nach einiger Zeit eine Trübung, so ist Baryt vorhanden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure bildet nemlich mit Barytauflösungen eine unlösliche Verbindung von Fluorbaryum und Kieselfluor, während die entsprechende Verbindung des Strontiums löslich ist:

3 M.-G. BaCl + 1 M.-G. 2 SiF<sub>3</sub> + 3 HF bilden:

1 M.-G. 3 BaF + 2 SiF<sub>3</sub> und 3 M.-G. HCl.

Kalk lässt sich nicht direkt durch oxalsaures Ammoniak nachweisen, weil durch dieses Reagens auch der Strontian gefällt wird; man fälle daher zuvor den letztern mit Schwefelsäure, filtrire, übersättige das Filtrat mit Ammoniak und setze nun oxalsaures Ammoniak. Man kann auch die von dem schwefelsauren Strontian abfiltrirte Flüssigkeit mit Weingeist schütteln, welcher den Kalk als schwefelsauren fällt. Erfolgt durch Kaliumeisencyanür in der verdünnten Auflösung des Präparats eine blaue oder bräunliche Trübung, so ist Eisen oder Kupfer vorhanden (s. Acid. acet.). Entsteht durch Ammoniak eine weisse Trübung, welche durch eine Auflösung von Salmiak wieder verschwindet, so ist Magnesia zugegen, welche sich, sowie der Kalk, auch schon dadurch zu erkennen giebt, dass das Salz an der Luft feucht wird.

### ***Strontium oxydatum purum.***

(*Strontiana caustica. Strontiumoxyd, Aetzstrontian*).

Formel: SrO + HO + 8 Aq.

*Bereitung.* a) *Aus dem Schwefelstrontium mittelst Kupferoxyd.* Eine beliebige Menge schwefelsauren Strontian verwandle man durch Glühen mit Kohlenpulver auf die bei Strontium chloratum angegebene Weise in Schwefelstrontium, übergiesse dasselbe in einer porcellanenen Schaaale mit der zehnfachen Menge reinen Wassers, erhitze zum Kochen und setze unter beständigem Umrühren so lange Kupferhammerschlag hinzu, bis eine abfiltrirte Probe von einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds nicht mehr schwarz oder braun, sondern blassblau niedergeschlagen wird. Auf das aus 3 Theilen Cölestin bereitete Schwefelstrontium bedarf man gegen 2 Theile Ku-

pferhammerschlag. Hierauf filtrire man die über dem schwarzen Satze befindliche Flüssigkeit sogleich in einen gläsernen Cylinder, wasche erstern noch mit etwas heissem Wasser aus, füge das Waschwasser dem ersten Filtrate hinzu, und stelle den Cylinder, mit Blase verbunden, 24 Stunden lang an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle trockne man so schnell als möglich zwischen Druckpapier und bewahre sie in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Mutterlauge wird entweder als solche (Aqua strontianae) aufgehoben und verwendet, oder, wenn man den übrigen darin befindlichen Strontian ebenfalls in fester Form haben will, weiter eingedampft; diess Eindampfen muss aber, zur Abhaltung der Luft, in einer Retorte geschehen, in welcher dann auch die Lauge zum Anschliessen gelassen werden kann. — 3 Theile schwefelsaurer Strontian liefern gegen 3 Theile krystallisirten Aetzstrontian.

b) Aus dem salpetersauren Strontian mittelst metallischem Eisen. 2 Theile in der Wärme getrockneten und gepulverten salpetersauren Strontian vermenge man mit 1 Theil Eisenfeile, und trage das Gemenge löffelweise, jedoch nicht zu schnell hintereinander, in einen rothglühenden irdenen Schmelztiegel. Wenn die Masse aufgehört hat zu schäumen, teigig und endlich bröcklich geworden ist, nehme man sie mit einem eisernen Spatel heraus, stosse sie nach dem Erkalten, koche in einem eisernen Hafen erst den Tiegel (worin noch eine Portion der Masse hängen geblieben ist) mit 20 Theilen Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang aus, nehme den Tiegel heraus, setze zu der kochenden Flüssigkeit die übrige gestossene Masse, koche unter Zusatz von 8 Theilen Wasser noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, filtrire in ein verschliessbares Gefäss, lasse 1 Tag ruhig stehen, und verfähre im Uebrigen wie unter a. angegeben worden. Man erhält beinahe 2 Theile krystallisirten Strontian.

Die Darstellung des Aetzstrontians aus salpetersaurem Strontian allein oder aus kohlensaurem Strontian mit Kohle ist, ebenso wie beim Baryt, nicht vortheilhaft.

Vorgang. a) Kommt eine Auflösung von Schwefelstrontium (s. Strontium chloratum) mit Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul, etwas Kupferoxyd und metallischem Kupfer, in Berührung, so tritt der Sauerstoff des Hammerschlags an das Strontium und bildet Strontian, und das Kupfer vereinigt sich mit dem Schwefel zu unlöslichem Schwefelkupfer, von welchem die Auflösung des Strontians abfiltrirt wird. Wäre der Hammerschlag reines Kupferoxydul, so würden

1 M.-G. SrS und 1 M.-G.  $\text{Cu}_2\text{O}$  bilden:  
 1 M.-G. SrO und 1 M.-G.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  
 oder 748 Schwefelstrontium würden 892 Oxydul fordern, mithin  
 2 Theile Schwefelstrontium (die aus 3 Theilen Cölestin bei voll-  
 ständiger Zersetzung beinahe erhaltene Menge)  $2\frac{1}{2}$  Theil Oxydul.  
 Man bedarf aber weniger, weil im Hammerschlag auch Oxyd  
 enthalten ist, welches zu Doppelt-Schwefelkupfer wird:

1 M.-G. SrS und 1 M.-G. CuS bilden:  
 1 M.-G. SrO und 1 M.-G. CuO,  
 und das darin befindliche metallische Kupfer verwandelt sich, wie  
 das Oxydul, in Einfach-Schwefelkupfer, aber unter Zerlegung  
 von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas:

1 M.-G. SrS, 2 M.-G. Cu und 1 M.-G. HO bilden:  
 1 M.-G. SrO, 1 M.-G.  $\text{Cu}_2\text{S}$  und 1 M.-G. H.

Mit dem Kochen, Filtriren, Abrauchen u. s. w. muss man  
 möglichst rasch verfahren und dabei die Luft, so gut es gehen  
 will, abhalten, weil der Strontian die Kohlensäure der Luft sehr  
 begierig anzieht und dadurch unlöslich wird. Diesem kaum ganz  
 zu beseitigenden Umstande, sowie der Thatsache, dass beim Glü-  
 hen des Cölestins mit Kohle stets ein kleiner Theil des erstern  
 der Reduction entgeht, hat man es zuzuschreiben, dass die Aus-  
 beute an krystallisirtem Actzstrontian, welche von 3 Theilen des  
 Minerals über 4 Theile betragen sollte, immer weit niedriger  
 ausfällt.

b) Der salpetersaure Strontian lässt in der Glühhitze seine  
 Säure fahren, welche sich wegen Mangel an Wasser sogleich in  
 Sauerstoff und gelbbraune Dämpfe von Untersalpetersäure =  $\text{NO}_4$   
 zerlegt. Die Zersetzung des Salzes erfolgt zwar etwas schneller  
 als die des salpetersauren Baryts, aber doch immer ziemlich lang-  
 sam, hingegen sehr rasch, wenn ihm ein nach Sauerstoff begieri-  
 ger Körper hinzugesetzt wird, wie z. B. das Eisen. Letzteres  
 entzieht der Salpetersäure 3 M.-G. Sauerstoff und verwandelt sich  
 in Oxyd, während Stickoxydgas entweicht (was in Berührung mit  
 der Luft zu  $\text{NO}_4$  wird).

1 M.-G. SrO +  $\text{NO}_5$  und 2 M.-G. Fe bilden:  
 1 M.-G. BaO, 1 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 1 M.-G.  $\text{NO}_3$ .

1324 Theile salpetersaurer Strontian erfordern also 678 Th.  
 metallisches Eisen, oder 2 Theile 1 Theil. Wenn man genau  
 nach der gegebenen Vorschrift gearbeitet hat, so enthält der Rück-  
 stand im Tiegel keine Spur Salpetersäure mehr (wovon man sich  
 leicht durch Behandeln einer Probe mit Schwefelsäure und 1 Tropfen  
 Indigosolution überzeugen kann). Die übrige Manipulation

bedarf keiner weitem Erklärung. Auch hier fällt die Ausbeute von krystallisirtem Strontian weit unter die Theorie, denn 2 Th. salpetersaurer Strontian sollten eigentlich  $2\frac{1}{2}$  Theile liefern. Diess rührt, ausser von dem Einflusse der Kohlensäure der Luft, vorzüglich noch daher, dass das Eisenoxyd mit einer Portion Strontian eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Nichtsdestoweniger verdient aber, gleichwie beim Baryt, die Behandlung des salpetersauren Strontians mit Eisen immer noch den Vorzug vor dem Glühen jenes Salzes für sich.

*Prüfung.* Der ätzende Strontian bildet wasserhelle vierseitige Tafeln und Nadeln, welche keinen Geruch und einen stark laugenhaften Geschmack besitzen. An der Luft überziehen sich die Krystalle durch Bildung von kohlenurem Strontian, mit einer weissen Decke, und lassen ihr Wasser grösstentheils fahren. In der Hitze schmelzen sie, verlieren dabei 8 M.-G. Wasser (54 pCt.), und hinterlassen ein weisses Pulver =  $SrO + HO$ , welches im Glühen wieder in Fluss geräth, ohne das letzte M.-G. Wasser zu verlieren. In 50 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser sind sie löslich; die Lösung reagirt und schmeckt stark alkalisch, und bildet an der Luft weisse Häute von kohlenurem Strontian. Eine Verunreinigung mit Baryt entdeckt man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, durch Kieselfluorwasserstoffsäure, und Kalk durch Schwefelsäure und Weingeist (s. Strontium chloratum).

## ***Strontium oxydatum carbonicum.***

(*Strontiana carbonica.* Kohlensaurer Strontian).

Formel:  $SrO + CO_2$ .

*Bereitung.* Eine beliebige Menge krystallisirtes Chlorstrontium löse man in dem Achtfachen destillirten Wassers auf, und setze so lange eine concentrirte Auflösung von kohlenurem Ammoniak oder auch dasselbe in fein zerriebnem Zustande hinzu, als noch ein Aufbrausen und ein Niederschlag erfolgt. Auf 2 Theile salzsauren Strontian bedarf man ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Theile kohlenures Ammoniak. Nachdem sich der Präcipitat vollständig abgesetzt hat, dekantire man die klare Flüssigkeit, sammle das Uebrige in einem Trichter oder bei grössern Mengen in einem Spitzbeutel, wasche so lange mit destillirtem Wasser

nach, bis das Abgelaufene mit salpetersaurem Silber keine Spur von Salzsäure mehr anzeigt, und trockne den Niederschlag in der Wärme. Die Ausbeute beträgt von 2 Theilen krystallisirtem Chlorstrontium 1 Theil.

*Vorgang.* Kommen Chlorstrontium und kohlsaures Ammoniak in Auflösung zusammen, so tritt der Sauerstoff des Ammoniumoxydes an das Strontium, der dadurch entstandene Strontian verbindet sich mit der Kohlensäure und fällt nieder, das Ammonium hingegen mit dem Chlor zu leicht löslichem Salmiak. Das kohlsaure Ammoniak enthält aber auf 1 M.-G. Base mehr als 1 M.-G. Kohlensäure, im frischen Zustande  $1\frac{1}{2}$ , und wenn es schon älter ist und nicht sorgfältig vor der Luft verschlossen war, 2 M.-G. Darum entsteht auch während der Präcipitation ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure.

2 M.-G.  $\text{Sr Cl} + 6 \text{HO}$  und 1 M.-G.  $2 \text{NH}_4\text{O} + 3 \text{CO}_2$  bilden:  
 2 M.-G.  $\text{Sr O} + \text{CO}_2$ , 12 M.-G.  $\text{HO}$ , 2 M.-G.  $\text{NH}_4 \text{Cl}$   
 und 1 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

3322 Theile krystallisirtes Chlorstrontium würden mithin nur 1478 Th. gewöhnliches (anderthalb-) kohlsaures Ammoniak bedürfen; da aber dieses fast immer auch schon doppelkohlsaures Salz enthält (worin verhältnissmässig mehr Kohlensäure und weniger Ammoniak), so ist mehr Ammoniaksalz erforderlich. Die Ausbeute an kohlsaurem Strontian fällt ein wenig niedriger aus, als sie der Rechnung nach seyn sollte; diess rührt daher, dass der kohlsaure Strontian von dem gebildeten Salmiak in geringer Menge aufgelöst wird, was sich nicht vermeiden lässt, am allerwenigsten durch Erwärmen der Flüssigkeit, denn in diesem Falle löst sich eher noch kohlsaurer Strontian (durch Wiedererzeugung von flüchtigem kohlsaurem Ammoniak und salzsaurem Baryt) auf. Zur Präcipitation lässt sich das kohlsaure Ammoniak nicht durch kohlsaures Kali oder Natron ersetzen, wenn das Präparat frei von Alkali seyn soll.

Die erste von dem Präcipitate getrennte Flüssigkeit wird durch Abrauchen zur Trockne auf Salmiak benutzt; dieser enthält zwar ein wenig Chlorstrontium, was aber seiner Verwendung zu Aetzammoniak nicht schadet.

*Prüfung.* Der reine kohlsaure Strontian ist ein schneeweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Glühhitze erleidet es für sich keine Veränderung. In verdünnter Salpetersäure muss es sich unter Brausen leicht und vollständig auflösen; die Auflösung darf durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden, sonst enthält sie eine Chlorverbindung. Bewirkt Kalium-

eisencyanür eine blaue oder braune Trübung, so deutet diess auf Eisen oder Kupfer (s. Acid. acet.). Wird die salpetersaure Auflösung zur Trockne verdunstet, noch einige Zeit im Sandbade erhitzt, und hinterlässt dann die Masse beim Wiederauflösen in Wasser einen schwarzbraunen Rückstand, der sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor auflöst, so zeigt diess Mangan an (s. Baryum oxyd. carb.) Entsteht, nachdem aus der salpetersauren Lösung der Strontian (und vielleicht vorhandene Baryt, den man, wie es beim Chlorstrontian angegeben ist, erkennt) durch Schwefelsäure ausgefällt worden, in der abfiltrirten Flüssigkeit durch (Uebersättigen mit Ammoniak und) oxalsaures Ammoniak ein Niederschlag, so ist Kalk zugegen; hinterlässt, nach Abscheidung des Kalks, das Filtrat durch Eindampfen und Glühen einen Rückstand, so kann noch Magnesia, Kali oder Natron vorhanden seyn. Zu diesem Behuf löst man den grössten Theil des Rückstandes in Wasser auf, und setzt zu einem Theile der Lösung Ammoniak und phosphorsaures Natron (oder auch bloss phosphorsaures Ammoniak), wodurch bei Gegenwart von Magnesia ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht (s. Ammon. caust.). Zum andern Theile der Lösung setzt man Weinsäure, welche, bei Gegenwart von Kali, schwerlösliches saures weinsteinsaures Kali krystallinisch niederschlägt. Der Rest des Rückstandes wird, wenn Natron zugegen ist, am Platindrath vor dem Löthrohre erhitzt, der äussern Flamme eine starke gelbe Farbe ertheilen.

### ***Strontium oxydatum nitricum.***

(*Strontiana nitrica. Salpetersaurer Strontian.*)

Formel:  $\text{SrO} + \text{NO}_5$ .

**Bereitung.** Schwefelstrontium, welches auf die bei Strontium chloratum angegebene Weise bereitet worden ist, schütte man unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe in das 4fache seines Gewichts destillirtes Wasser, welches sich in einem geräumigen irdenen Hafen befindet, und setze nach und nach so lange Salpetersäure von 1,20 spec. Gewichte, die zuvor noch mit ihrem doppelten Gew. Wasser verdünnt ist, hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit das Curcumpapier nur noch schwach bräunt.

Ich gebrauchte im Durchschnitt 6 Theile Säure von 1,2 auf das aus 3 Theilen Cölestin erhaltene Schwefelstrontium. Die übrige Behandlung ist ganz so wie bei Strontium chloratum; d. h. die Salzlauge wird filtrirt, mit Salpetersäure gesättigt und zur Krystallisation verdunstet. 3 Theile Cölestin gaben durchschnittlich 3 Theile salpetersauren Strontian.

*Vorgang.* Aehnlich wie bei Strontium chloratum.

1 M.-G. SrS, 1 M.-G. NO<sub>5</sub> und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. SrO + NO<sub>5</sub> und 1 M.-G. HS.

Auch hier lässt sich die Quantität der zu verbrauchenden Säure, wegen nie ganz vollständiger Reduction des Cölestins durch die Kohle, zum Voraus nicht bestimmen. Die Säure darf nicht im concentrirten Zustande angewandt werden, weil sie sonst auf das Schwefelstrontium oxydirend einwirkt und denselben theilweise wieder in schwefelsauren Strontian verwandelt.

*Prüfung.* Der salpetersaure Strontian krystallisirt in wasserhellen Octäedern \*), ist geruchlos und schmeckt stark salzig, bitter und kühlend. An der Luft verändert er sich nicht merklich, wenn er frei von Kalk und Magnesia ist. In der Hitze schmilzt er, und lässt die Säure nach und nach fahren, welche aber sogleich in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Er löst sich in 2 Theilen kaltem und  $\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser; die Auflösung reagirt neutral. Wässriger Weingeist nimmt ihn in geringer Menge, absoluter aber gar nicht auf. Auf Verunreinigungen prüfe man ihn wie den salzsauren Strontian, und ausserdem noch auf Chlorverbindungen durch salpetersaures Silber.

## **Strychninum purum.**

(Reines Strychnin.)

Formel:  $C_{44}H_{24}N_2O_4 + 2HO = Sr + 2HO.$

*Bereitung.* Aus den Brechnüssen (Nuces vomicae). In dem Artikel Brucinum (S. 215) ist bereits das Verfahren zur gleich-

\*) Im Handel kommt der salpetersaure Strontian zuweilen in unförmlichen krystallinischen Massen vor, welche beinahe  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts (5 M.-G.) Wasser enthalten. Einige Fabrikanten benutzen nemlich den Umstand, dass der salpetersaure Strontian bei langsamer Verdunstung mit 5 M.-G. Wasser krystallisirt, um das Gewicht ihrer Waare zu vermehren.

zeitigen Gewinnung des Strychnins, wie auch der *Vorgang* genau beschrieben worden. Zur Erzielung schöner Krystalle löse man das vom Brucin befreiete Strychnin noch einmal in 12 Theilen heissem Weingeist von 80° auf und stelle die Solution 24 Stunden lang in die Kälte. Die über dem ausgeschiedenen Salze befindliche Mutterlauge wird weiter verdunstet. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Strychnin beträgt von 10 Pfund Krähenaugen etwa 6 Drachmen.

*Prüfung.* Das Strychnin krystallisirt in weissen, vierseitigen zugespitzten Säulen, ist geruchlos und schmeckt unerträglich bitter. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur und bei gelinder Wärme keine Veränderung; stärker erhitzt schmilzt es zu einer blassgelben Flüssigkeit, stösst weisse Dämpfe aus, bräunt sich, entzündet sich mit helleuchtender Flamme und hinterlässt Kohle, die endlich vollständig verbrennen muss. Wasser nimmt nur Spuren davon (etwa  $\frac{1}{6000}$ ) auf, erhält aber dadurch einen starken und anhaltend bitteren Geschmack. Weingeist von 80° löst bei gewöhnlicher Temperatur nur  $\frac{1}{120}$ , im Kochen dagegen  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch. In Aether, sowie in ätzenden Alkalien ist es unlöslich. Chlorwasser löst das Strychnin nicht vollständig auf; setzt man dann Ammoniak hinzu, so entstehen starke weisse Flocken, die nach einigem Stehen rosenroth werden. Anhängendes Brucin erkennt man am sichersten durch verdünnte Salpetersäure, wenn dadurch eine rothe, beim Erwärmen ins Gelbe übergehende Färbung entsteht, die durch Zinnchlorür sich ins Purpurviolette verwandelt unter Bildung eines gleichfarbigen Niederschlags; während das reine Strychnin von der Salpetersäure in der Kälte keine Veränderung erleidet, in der Wärme grünlichgelb davon wird und Zinnchlorür in der Probe eine weissliche Trübung erzeugt. Kalk, Magnesia und andere mineralische Pulver bleiben beim Kochen mit Weingeist oder beim Glühen zurück.

## **Strychninum nitricum.**

(Salpetersaures Strychnin.)

Formel:  $\text{Sr}^+ + \text{NO}_3 + \text{HO}$ .

*Bereitung.* 1 Theil reines Strychnin reibe man mit 24 Theilen lauwarmem Wasser an und setze tropfenweise

so lange reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., welche zuvor noch mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden, hinzu, bis eine vollständige Auflösung entstanden ist. Man bedarf ohngefähr halb so viel Säure als das Strychnin am Gewichte beträgt. Durch vorsichtiges Abdampfen befördere man das Salz zur Krystallisation. Die Ausbeute kommt dem angewandten Strychnin gleich.

*Vorgang.* Das Strychnin sättigt die Salpetersäure vollkommen und bildet damit ein neutrales Salz.

1 M.-G.  $C_{44}H_{24}N_2O_4 + 2 HO$  und 1 M.-G.  $NO_3$  bilden:

1 M.-G.  $C_{44}H_{24}N_2O_4 + NO_3 + HO$  und 1 M.-G.  $HO$ .

4430 Theile Strychnin bedürfen daher nicht mehr als 2500 Th. wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (worin 23 pCt. wasserfreie). Ein Ueberschuss der Säure ist zu vermeiden, denn er wirkt, wenn die Flüssigkeit der Wärme ausgesetzt wird, zersetzend.

*Prüfung.* Das salpetersaure Strychnin bildet weisse, perlmutterglänzende, luftbeständige, geruchlose, im höchsten Grade bitter schmeckende Nadeln. In der Hitze blähet es sich auf, verpufft schwach und bildet eine kohlige Masse, welche vollständig verbrennen muss. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{30}$ , im Kochen  $\frac{1}{2}$ , Weingeist von 80% bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{60}$ , im Kochen  $\frac{1}{2}$  Th. des Salzes auf; die Lösungen reagieren neutral.

#### Das schwefelsaure Strychnin (Strychninum sulphuricum)

Formel:  $\overset{+}{Sr} + SO_3 + 8 HO$ .

wird ebenso bereitet. 4430 Theile Strychnin erfordern 613 Th. Schwefelsäurehydrat oder 3678 Theile verdünnte Säure (worin  $\frac{1}{8}$  Hydrat). Es stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem vorigen Salze überein, löst sich aber in 42 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Wasser, in 82 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Weingeist von 80%.

**Sulphur iodatum.***(Jodetum sulphuris. Jodschwefel.)*Formel:  $S_2 J$ .

*Bereitung.* 1 Theil gewaschene Schwefelblumen reibe man mit 4 Theilen Jod zusammen, schütte das Gemenge in einen Glaskolben, erwärme im Sandbade so lange, bis dasselbe in vollständigen Fluss gekommen ist und stelle dann den Kolben in die Kälte. Die fest gewordene Masse, welche durch Rütteln des Glases sich leicht ablöst, bewahre man in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase auf.

*Vorgang.* Schwefel und Jod vereinigen durch gelindes Erhitzen leicht mit einander zu einer flüssigen Masse. Nimmt man auf 2 M.-G. Schwefel 1 M.-G. Jod, so bedarf man von erstem 402 Theile und von letztem 1581 Theile. Schon während des Zusammenschmelzens entweicht ein wenig Jod, und aus diesem Grunde muss die Quantität desselben etwas vermehrt werden.

*Prüfung.* Der Jodschwefel ist eine dunkelgraue, strahlige, metallisch glänzende Masse, deren Bestandtheile nur locker miteinander vereinigt sind. In gelinder Hitze schmilzt er, entwickelt violette Dämpfe von Jod und zuletzt sublimirt nebst dem Reste des Jods auch der Schwefel.

**Sulphur praecipitatum.***(Lac sulphuris. Niedergeschlagener Schwefel, Schwefelmilch.)*Formel:  $S + xHS$ .

*Bereitung.* 3 Theile Kalkhydrat und 5 Theile gepulverten Schwefel bringe man mit 20 Th. Wasser in einem gusseisernen Kessel, welcher nur zu  $\frac{2}{3}$  davon angefüllt wird, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen, setze, wenn die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, das Kochen noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang fort und filtrire. Den von der Lauge möglichst befreieten Brei erhitze man abermals unter beständigem Umrühren mit 20 Theilen Wasser und filtrire zu dem Vorigen. Nach vollständigem Erkalten verdünne man die klare Lauge in einem irdenen oder hölzernen

Gefässe, welches wenigstens 130—150 Theile Wasser fassen kann, noch mit 40—60 Th. Wasser, und füge unter Umrühren nach und nach so lange arsenfreie Salzsäure von 1,130 spec. Gew., die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist, hinzu, bis kein Brausen mehr entsteht und eine entschieden saure Reaction eingetreten ist. 7—8 Theile Säure von der angegebenen Stärke werden dazu erforderlich seyn. Wegen des in grosser Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases muss die Operation im Freien und mit der Vorsicht, das Einathmen des Gases soviel als möglich zu vermeiden, ausgeführt werden. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, giesse man die überstehende Flüssigkeit ab, gebe frisches Wasser hinzu, lasse wiederum absetzen, giesse ab und repetire diese Behandlung, zuletzt jedenfalls mit destillirtem Wasser, so oft als das Waschwasser noch eine saure Reaction besitzt und auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak eine Trübung erleidet. Zeigt es sich frei hievon, so sammle man den Niederschlag in einem Spitzbeutel, presse ihn aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird etwas über  $3\frac{1}{2}$  Theile wiegen.

*Vorgang.* Wenn Kalk, überschüssiger Schwefel und Wasser zusammen erhitzt werden, so vereinigen sich die erstern beiden zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, dem höchsten Schwefelcalcium  $= \text{CaS}_5$ . Um dieses zu bilden, muss der Kalk seinen Sauerstoff verlieren; denken wir uns 2 M.-G. Kalk, so erhalten wir 2 M.-G. Sauerstoff, welche an 2 M.-G. Schwefel treten, und 2 M.-G. unterschweflige Säure erzeugen. Letztere bindet 1 M.-G. Kalk, und die beiden M.-G. Calcium nehmen 10 M.-G. Schwefel auf. Mithin müssen zur Erklärung des Processes 3 M.-G. Kalk und 12 M.-G. Schwefel gedacht werden.

3 M.-G.  $\text{CaO}$  und 12 M.-G. S bilden:

2 M.-G.  $\text{CaS}_5$  und 1 M.-G.  $\text{CaO} + 2 \text{SO}$ .

1392 Theile Kalkhydrat ( $\text{CaO} + \text{HO}$ ) erfordern also 2412 Th. Schwefel, oder  $2\frac{2}{10}$  Th. des erstern 5 Th. Schwefel. In dem oben vorgeschriebenen Verhältniss, 3 Th. und 5 Th., befindet sich aber demungeachtet ein Ueberschuss von Schwefel, weil der Kalk niemals vollkommen rein ist. Die Hauptwirkung findet beim Beginn des Kochens statt und ist von einem Brausen und Steigen der Flüssigkeit begleitet, daher darf der Kessel nur zu  $\frac{2}{3}$  angefüllt seyn. Das Gusseisen wird sehr wenig dabei angegriffen und hat auf das Präparat selbst keinen nachtheiligen Einfluss. Die dunkelgelbe Solution hinterlässt beim Filtriren einen gelblich-weissen Satz, welcher aus Schwefel, Magnesia (aus dem Kalk),

schwefelsaurem Kalk (entstanden durch höhere Oxydation eines Theils des neben dem Schwefelcalcium in der Auflösung befindlichen unterschwefligsauren Kalks, sowie eines Theils Schwefelcalciums selbst), kohlsaurem Kalk (gleichzeitig entstanden mit dem schwefelsauren Kalk aus dem Schwefelcalcium durch die Einwirkung der Luft), Eisen, auch wohl Kieselerde und andern etwaigen Verunreinigungen des Aetzkalks besteht. Kommt zu dem Filtrate Salzsäure, so findet zunächst folgende Zersetzung statt.

2 M.-G.  $\text{CaS}_5$  und 2 M.-G.  $\text{HCl}$  bilden:

2 M.-G.  $\text{CaCl}$ , 2 M.-G.  $\text{HS}$  und 8 M.-G.  $\text{S}$ .

Das höchste Schwefelcalcium nimmt also das Chlor der Salzsäure auf und giebt dafür den Schwefel ab; von letzterm entweicht  $\frac{1}{3}$  mit dem Wasserstoff der Salzsäure als Schwefelwasserstoff, die übrigen  $\frac{2}{3}$  fallen aber, verbunden mit ein wenig Schwefelwasserstoff, nieder und bilden die sogenannte Schwefelmilch. Die Schwefelcalcium-Lauge muss deshalb vor der Präcipitation vollständig erkaltet seyn, weil sonst der Niederschlag nicht in lockern Flocken sondern in kompakten Massen niederfällt, und in diesem Zustande mit dem gewöhnlichen Schwefel übereinkommt. Die Arbeit wäre also ganz vergeblich. Es versteht sich, dass die Salzsäure keine oder nur Spuren von Schwefelsäure enthalten darf, widrigenfalls sich zugleich Gyps mit ausscheiden würde. Arsenhaltige Salzsäure macht den Niederschlag, wie beim Goldschwefel, arsenhaltig. — Bald nach der Zersetzung durch die Salzsäure fängt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit an, sich weiss zu trüben, ganz so, wie es bei der Bereitung des Goldschwefels durch Kochen von Kalk, Schwefelantimon, Schwefel und Wasser der Fall ist, und aus demselben Grunde. Die im Uebermaass zugesetzte Salzsäure wirkt nemlich, nachdem das Schwefelcalcium zersetzt ist, auch auf den unterschwefligsauren Kalk, verbindet sich mit dem Kalk und macht die unterschweflige Säure frei, welche aber in demselben Momente in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Trifft nun die so eben entstandene schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff, von dem sich immer noch eine Portion in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, zusammen, so zersetzt sie sich damit in Schwefel und Wasser. Wir haben also auch hier eine doppelte Ursache des bald nach der Präcipitation durch die Salzsäure eintretenden Trübwerdens der überstehenden Flüssigkeit, nemlich: die freiwillige Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, und die der letztern auf Kosten des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasser. Die Einwirkung der Salzsäure auf den unterschwefligsauren Kalk erfolgt

jedoch, bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit, nur langsam, so zwar, dass der grössere Theil desselben noch als solcher mit dem Waschwasser entfernt wird. Daher beträgt auch das Plus, welches das Präparat durch diese Zersetzung an Schwefel erhält, im Ganzen nicht viel, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der beim Auftreten einer hinreichenden Menge schwefeliger Säure augenblicklich verschwinden müsste, verliert sich erst durch wiederholtes Waschen des Niederschlags.

*Prüfung.* Der Schwefelniederschlag ist ein zartes gelblich-weisses, mitunter etwas ins Graue spielendes, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft verändert er sich nicht \*); in gelinder Hitze schmilzt er, entwickelt ein wenig Schwefelwasserstoff, und kommt nun in allen Beziehungen mit dem gewöhnlichen Schwefel überein, verflüchtigt sich also auch in höherer Temperatur vollständig. Wasser und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung darauf, rauchende Salpetersäure, sowie Königswasser verwandeln ihn in Schwefelsäure. Aetzkalklauge löst ihn in der Wärme unter Bildung derselben Produkte, die beim Kochen von Kalk und Schwefel entstehen, auf. In Schwefelkohlenstoff löst er sich hingegen mit Beibehaltung aller seiner Eigenschaften auf, und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung als gewöhnlicher Schwefel heraus. Wasser, welches mit dem Präparate geschüttelt worden, darf keine saure Reaction zeigen, überhaupt nichts aufgenommen haben; Schwefelsäure würde sich durch salpetersauren Baryt, Salzsäure durch salpetersaures Silber, ein auflösliches Kalksalz durch oxalsaures Ammoniak zu erkennen geben. Bleibt beim Verflüchtigen der Schwefelmilch ein Rückstand, so sind erdige Theile vorhanden. Um ihre Natur näher zu ermitteln, behandle man den Rückstand, nachdem er anhaltend an der Luft geglüht worden, um die etwaigen Schwefelverbindungen vollständig zu oxydiren, mit Salzsäure; entsteht dabei ein Brausen, so ist kohlenaurer Kalk zugegen. Giebt die salzsaure Auflösung mit Ammoniak einen weissen, in Aetzkalklauge löslichen Niederschlag, so deutet diess auf Thonerde; ein bräunlicher Niederschlag durch Ammoniak beweist die Gegenwart von Eisen. Die salzsaure, mit Ammoniak übersättigte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak den Kalk, und nachdem dieser vollständig abgeschieden worden, auf

\*) Während des Trocknens, also bei Gegenwart von Wasser, wurde schon mehrere Male eine Oxydation, in Folge derer das Präparat eine saure Reaction annahm, bemerkt.

Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak die Magnesia fallen. Bleibt beim Behandeln des anhaltend geglühten Rückstandes mit Salzsäure etwas Ungelöstes zurück, welches aber von vielem Wasser aufgenommen wird, so kann es Gyps seyn, dessen Bestandtheile sich dann durch die geeigneten Reagentien (oxalsaures Ammoniak und salpetersauren Baryt) leicht zu erkennen geben. Behält man aber auch jetzt noch einen Rückstand, der nur durch Aetzkalilauge verschwindet, so ist Kieselerde zugegen. Arsen entdeckt man am besten durch Verpuffen des Präparats mit seinem vierfachen Gewichte Salpeter, wodurch schwefelsaures und arsen-saures Kali entstehen, Uebersättigen der verpufften Masse mit Schwefelsäure, Kochen der Solution, bis alle salpetrige Säure ent-wichen ist, Behandeln mit schwefliger Säure, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, abermaliges Kochen zur Verflüchtigung der überschüssig angewandten schwefligen Säure und Hin-einleiten von Schwefelwasserstoff an dem gelben Niederschlage (s. Tart. stibiatus). Dem Präparate absichtlich beigemengte or-ganische Pulver (Mehl u. s. w.) geben sich beim Erhitzen durch die brenzlichen Produkte und den kohligen Rückstand zu erkennen. Mehl oder Stärkmehl erweisen sich ausserdem noch besonders durch die Blaufärbung der Schwefelmilch mittelst Jodtinctur.

## **Uranium oxydatum.**

(Uranoxyd).

Formel:  $U_2O_3 + HO + x(2NH_4O + 3CO_2)$ .

*Bereitung.* Aus dem Uranpecherze. Eine beliebige Menge gepulvertes Uranpecherz übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit seinem dreifachen Gewichte Königs-wasser, welches aus 2 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Theil roher Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht gemischt ist, digerire, je nach der in Arbeit genommenen Quantität, eine bis mehrere Stunden lang im Sandbade, stelle hierauf den Kolben 1 Tag lang in die Kälte, filtrire und wasche den Rückstand so lange aus, bis das Wasch-wasser nicht mehr gefärbt erscheint. Sämmtliche Filtrate rauche man in einer porcellanen Schaafe so weit ab, dass die rück-ständige Flüssigkeit dem Gewichte des Uranpecherzes ohngefähr