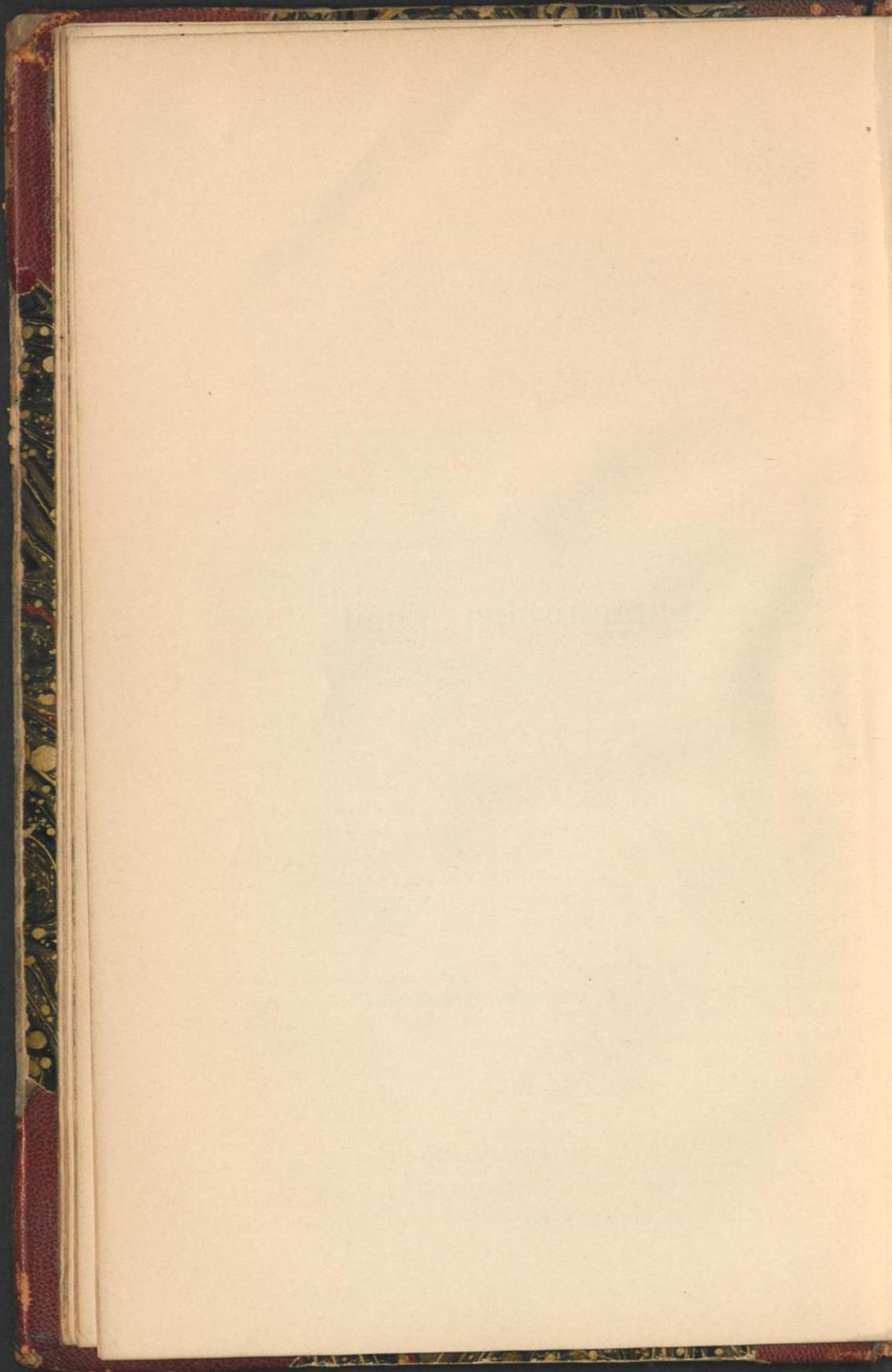


# Anorganischer Theil.

---

Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

1



## Einleitung.

---

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

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

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

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

### 1. Physikalische oder Eigenschaftsänderungen.

Gewisse Veränderungen der Körper sind im Allgemeinen weniger durchgreifende; der Stoff des Körpers (die Materie) wird dabei nicht

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

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

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

## 2. Chemische oder substantielle Aenderungen.

Während die im Vorhergehenden beschriebenen physikalischen Aenderungen der Materie als mehr äussere sich herausstellten, sind die chemischen oder substantiellen Aenderungen viel durchgreifendere, das innere Wesen der Materie selbst treffende. Bei

ihnen beschränkt sich die Aenderung nicht auf eine oder einige Eigenschaften, sondern der Stoff, der ganze Körper wird ein anderer. — Lassen wir Eisen an feuchter Luft liegen, so rostet es, d. h. es überzieht sich mit einer Schicht von Eisenoxyd. Dieses weicht in allen seinen Eigenschaften von dem Eisen durchaus ab; es ist ein rothbraunes Pulver, unschmelzbar und wird vom Magneten nicht angezogen. Seinen äusseren Eigenschaften nach würde Niemand ohne Weiteres einen so nahen Verwandten des Eisens in ihm vermuthen. — Mischen wir Eisenpulver mit Schwefelblumen, so erhalten wir ein graugrünes Pulver, welches recht einheitlich aussieht; mit dem Vergrößerungsglase aber sehen wir deutlich die Eisentheilchen neben den Schwefeltheilchen liegen. Und durch Anwendung eines Magneten können wir dem Gemenge alles Eisen entziehen, ebenso können wir durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff allen Schwefel herauslösen; durch das einfache Mischen also haben beide Körper eine durchgreifende Aenderung nicht erfahren. Eisen ist Eisen, Schwefel ist Schwefel geblieben. Erhitzen wir dagegen ein solches Gemisch in einem Reagensrohre, so beginnt die Masse nach einiger Zeit plötzlich zu erglühen, und nach dem Erkalten zeigt es sich, dass Eisen und Schwefel sich zu einem neuen Körper, zu Schwefeleisen, vereinigt haben, welches in seinen Eigenschaften von den vorher genannten durchaus abweicht. Es kann ihm das Eisen weder durch den Magneten, noch der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden; auch unter dem Mikroskop lassen sich weder Schwefel- noch Eisentheilchen nachweisen. Kurz wir haben es hier mit einer ganz neuen Substanz zu thun.

Entzünden wir Phosphor an der Luft, so verbrennt er und verwandelt sich in eine weisse, federnähnliche Masse. Diese zeigt vom angewendeten Phosphor sehr verschiedene Eigenschaften: sie löst sich in Wasser und ertheilt diesem eine saure Reaction, auch ist sie nicht brennbar; alles Eigenschaften, welche eine grosse Verschiedenheit vom Phosphor darthun. In der That hat sich auch ein ganz neuer Körper, das Phosphorsäureanhydrid, und zwar durch Vereinigung des Phosphors mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff gebildet. — Haben wir in den angeführten Beispielen gezeigt, dass durch Vereinigung mehrerer Körper neue entstanden sind, so darf nicht unerwähnt gelassen werden, dass substantielle oder chemische Aenderungen auch dadurch hervorgerufen werden können, dass zusammengesetzte Körper in einfachere zerlegt werden. — So erhalten wir z. B. durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes (*Hydrarg. oxydat. rubr.*) metallisches Quecksilber und Sauerstoff, beides Körper, welche in ihren sämtlichen Eigenschaften von dem erstgenannten durchaus abweichen.

Alle diese eben beschriebenen substantiellen Aenderungen der Materie unterscheiden sich von den physikalischen oder Eigenschafts-

änderungen der Materie dadurch, dass sie nicht wie diese vorübergehende, sondern bleibende sind. Der Rost wird sich von selbst nicht in metallisches Eisen, das Schwefeleisen ohne eine langwierige Operation nicht in Eisen und Schwefel zurückverwandeln. Das einmal gebildete Phosphorsäureanhydrid wird freiwillig nicht mehr Phosphor werden, und ebenso verbinden sich unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber und Sauerstoff nicht mit einander zu Quecksilberoxyd. — Wir können daher auch sagen: Die Chemie befasst sich mit den substantiellen oder bleibenden Aenderungen der Materie.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Wissenschaften, zwischen Physik und Chemie, lässt sich natürlich nicht ziehen; es giebt im Gegentheile Gebiete genug, welche von beiden Wissenschaften gemeinsam bebaut werden, so dass zahlreiche Fragen ihre Bearbeitung und Förderung gleichzeitig durch die Chemie sowohl wie durch die Physik erfahren.

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

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

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

---

Gelangen Eigenschaftsänderungen der Materie (vorübergehende) oder Substanzänderungen derselben (bleibende) zu unserer sinnlichen Wahrnehmung, so nennen wir das eine Erscheinung; und zwar heisst die Wahrnehmung einer Eigenschaftsänderung eines Körpers eine physikalische, die Wahrnehmung einer stofflichen Aenderung eines Körpers eine chemische Erscheinung. — Es sind also das Verdampfen und Gefrieren des Wassers, das Elek-

trischwerden des Siegellacks, das Magnetischwerden des Eisens physikalische Erscheinungen, dagegen das Rosten des Eisens, das Verbrennen von Schwefel oder Phosphor chemische Erscheinungen.

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

#### **Das Gesetz der Erhaltung der Substanz.**

Wenn wir bei chemischen Vorgängen die Mengenverhältnisse der sich bildenden Körper mit den Gewichten der angewendeten Substanzen vergleichen, so finden wir, dass das Gewicht der gebildeten Körper stets gleich ist der Summe der Gewichte aus den angewendeten Substanzen; es findet, mit anderen Worten, bei chemischen Processen niemals ein Substanz-

verlust statt. So geben z. B. 56 Th. Eisen und 32 Th. Schwefel genau 88 Th. Schwefeleisen; 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel geben genau 232 Th. Schwefelquecksilber oder Zinnober. Dieses Exempel ist ein sehr einfaches.

In sehr vielen Fällen aber scheint es, als ob bei chemischen Vorgängen das Gesetz der Erhaltung der Materie nur wenig respectirt würde. Dies sehen wir z. B. bei allen Verbrennungserscheinungen. Grosse Mengen Holz und anderer Pflanzentheile (um ein bekannteres Beispiel zu wählen) scheinen bei dem Verbrennungsprocess spurlos zu verschwinden, nur ein winziges, in gar keinem Verhältniss zu der angewendeten Substanz stehendes Häuflein Asche bleibt zurück. Hier scheint in der That ein Theil der Substanz verschwunden zu sein; indessen ist dies doch nur scheinbar der Fall.

Gehen wir nämlich der Sache auf den Grund, so nehmen wir wahr, dass bei dem Verbrennungsprocess der bei weitem grösste Theil des festen Holzes sich in gasförmige Producte umgewandelt hat, und wenn wir nun versuchen, diese letzteren aufzufangen und zu wägen, so finden wir die überraschende Thatsache, dass das Gewicht der Summe der Verbrennungsproducte und der Asche bei weitem grösser ist als das Gewicht des angewendeten Holzes. — Abermals eine Thatsache, die mit dem Gesetze der Erhaltung der Substanz im Widerspruche steht. Aber auch hier nur scheinbar. Das gefundene Plus rührt nämlich her von dem Sauerstoff, welcher sich, wie bei allen Verbrennungen, mit den Elementarbestandtheilen des Holzes vereinigt und den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser verbrannt hat. In den Verbrennungsproducten lassen sich durch die Analyse die vorher vorhanden gewesenen Quantitäten des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und der anderen Elemente exact wiederfinden.

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

## I. Allgemeiner Theil.

---

Die Materie ist kein einfacher Körper; die Bemühungen, welche darauf abzielten, sie in ihre Urbestandtheile zu zerlegen, haben bis jetzt etwa 65 mit Sicherheit bekannte Grundstoffe oder Elemente ergeben, aus welchen sich die Materie zusammensetzt. „Ein Element ist ein solcher Körper, welcher beim jeweiligen Stande der chemischen Wissenschaft in einfachere nicht zerlegt werden kann.“ Mit dieser Erklärung des Wortes Element ist der Begriff desselben für alle Zeiten präcisirt. Sollten auch, was ja nicht unmöglich ist, im Verlaufe der Zeit einige der gegenwärtig noch für Elemente geltenden Körper als zusammengesetzte erkannt werden, so würden sie eben nach dieser Erklärung aus der Reihe der Elemente gestrichen und ihre einfacheren Bestandtheile an ihre Stelle aufgenommen werden.

Die Elemente bestehen aus Atomen.

Verschiedenartige Gründe haben mit Nothwendigkeit zu der Annahme geführt, dass die Theilbarkeit der Materie eine Grenze haben müsse, dass man bei fortgesetzter Theilung schliesslich einmal zu Massentheilchen gelangen muss, welche sich als nicht mehr theilbar erweisen. Diese Körperchen heissen Atome (von  $\alpha$  priv. und τέμνω -schneide). Wir stellen sie uns vor als ausserordentlich klein, als ausgestattet mit chemischer Energie oder Verbindungsfähigkeit, und nehmen vorläufig an, dass nach der Anzahl der bekannten Elemente 65 verschiedene Arten von Atomen existiren. Die Elemente setzen sich nur aus gleichartigen Atomen zusammen und auf der den Atomen innewohnenden Individualität beruhen die Eigenschaften bez. Verschiedenheiten der Elemente.

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

wasserstoff, Wasserstoff- und Schwefelatome die Verbindung Schwefelwasserstoff etc. Umgekehrt können wir nun definiren:

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

Wir mussten mit der Definition dieser Begriffe um so mehr uns eingehend beschäftigen, als es für den Anfänger etwas schwierig ist, sich in diese Verhältnisse hineinzudenken, und weil durch ihre Erkenntniss das chemische Verständniss wesentlich gefördert wird.

Unter einem Molekül verstehen wir „diejenige geringste Menge eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche in freiem Zustande existirend gedacht werden kann“. Es lässt sich z. B. annehmen, dass die geringste, frei existenzfähige Menge Chlor einer Formel  $\text{Cl}_2$  entspricht, mit anderen Worten aus zwei Atomen Chlor besteht; desgleichen können wir annehmen, dass die geringste, frei existirende Menge Wasserstoff der Formel  $\text{H}_2$  entspricht. Wir drücken damit aus, dass weniger als 2 H-Atome, also beispielsweise ein H-Atom, in freiem Zustande nicht vorkommen können. Noch schärfer prägt sich dies bei den Molekülen der chemischen Verbindungen aus; wir nehmen gegenwärtig an, dass die geringste, in freiem Zustande existenzfähige Menge Salzsäure der Formel  $\text{HCl}$  entspricht, d. h. dass das Molekül der Salzsäure aus je einem Atom Wasserstoff und Chlor besteht, welche beide sich zu einem Molekül Chlorwasserstoff oder Salzsäure vereinigt haben. Wollte man diesem Atomcomplex eines der Atome entziehen, so würde dadurch die Verbindung Chlorwasserstoff zu existiren aufhören, denn die geringste Menge dieses Körpers besteht eben aus 1 Atome Chlor und 1 Atome Wasserstoff.

Das Molekül des Wassers denken wir uns zusammengesetzt aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff und schreiben ihm damit die Formel  $\text{H}_2\text{O}$  zu; wollten wir diesem Molekül eines der Atome entziehen, so würde die Verbindung eben aufhören, Wasser zu sein, da jedes Molekül Wasser unter allen Umständen aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatome bestehen muss.

Die hier angeführten Beispiele werden zum vorläufigen Verständnisse genügen; übrigens wird auf diesen Gegenstand im weiteren Verlaufe wiederholt zurückgegriffen werden. — Es wirft sich nun

die Frage auf: was sind im Gegensatze zu den Molekülen die Atome?

Wir hatten vorhin bemerkt, dass die Atome in freiem Zustande als nicht existenzfähig gedacht werden müssen, dass dieselben vielmehr das Bestreben haben, sich unter einander zu grösseren Atom-complexen zu vereinigen und auf diese Weise die in freiem Zustande existenzfähigen Moleküle geben. „Ein Atom ist demnach diejenige kleinste Menge eines Elementes, welche im Stande ist, eine chemische Verbindung einzugehen.“ Unter dem Zeichen Cl verstehen wir z. B. die kleinste Menge Chlor, welche mit anderen Elementaratomen zu einer Verbindung sich vereinigen kann, z. B. mit einem Atom Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. — Es erscheint an dieser Stelle mit Rücksicht auf den Anfänger nicht überflüssig, besonders hervorzuheben, dass man von Molekülen sowohl bei Elementen als auch bei chemischen Verbindungen sprechen kann; dass aber Atome einzig und allein von Elementen sich herleiten. Ein Atom einer Verbindung ist aus dem Grunde nicht denkbar, weil die einfachste Verbindung mindestens schon aus zwei (ungleichartigen) Atomen bestehen muss. Es wäre deshalb ein grober Verstoß und würde auf mangelndes Verständniß schliessen lassen, wollte Jemand z. B. von einem Atom Salzsäure reden.

### Die chemische Nomenclatur.

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

Schon einige Jahrhunderte früher hatten sich die Alchemisten bei ihren Arbeiten gewisser kabbalistischer Zeichen bedient, auf deren Grundlage nun eine Art chemischer Zeichenschrift entstand. Jedes Elementaratom erhielt ein eigenes Zeichen und durch Zusammen-

stellung der Zeichen der betreffenden Elementaratome drückte man schliesslich auch die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus. Indessen war diese Zeichensprache immer noch eine sehr unvollkommene und schwerfällige, wie nachstehende Zusammenstellung der graphischen Symbole einiger Elemente und chemischer Verbindungen zeigen wird.

Atomzeichen		Atomzeichen <sup>1)</sup>	
Sauerstoff	○	Wasser	○ ⊙
Wasserstoff	⊙	Ammoniak	⊕ ⊙
Stickstoff	⊕	Kohlensäure	● ○ ●
Kohlenstoff	●	Salpetersäure	○ ⊕ ○
			○

Ogleich diese Symbole der Atome uns gegenwärtig etwa wie eine alte Keilschrift vorkommen, so stellen sie doch einen wesentlichen Fortschritt dar; immerhin aber muss ihre Benutzung eine sehr schwerfällige gewesen sein, namentlich als die Zahl der bekannten Elemente gegen Anfang dieses Jahrhunderts sehr rasch wuchs (Lavoisier, 1743—1794, kannte nur 17 Elemente).

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

für Hydrogenium = H	für Magnesium = Mg
„ Oxygenium = O	„ Mangan = Mn
„ Nitrogenium = N	u. s. w.

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

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

So vereinigen sich z. B. 200 Gewichtstheile Quecksilber mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu 216 Gewichtstheilen Quecksilberoxyd und diese 216 Gewichtstheile Quecksilberoxyd zerfallen beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Damals wurde ein Unterschied zwischen Atom und Molekül noch nicht gemacht, ebenso hatte man auch von der Zusammensetzung vieler Verbindungen noch irrige Ansichten.

wiederum in 200 Gewichtstheile Quecksilber und 16 Gewichtstheile Sauerstoff. Da analoge Verhältnisse bei allen Elementen ermittelt wurden, so einigte man sich dahin, dass die Symbole gleichzeitig diejenigen relativen Gewichtsverhältnisse ausdrücken sollten, in denen die Elemente sich unter einander verbinden. Als Maasseinheit wurde, nachdem vorübergehend einmal der Sauerstoff als Einheit angenommen war, der Wasserstoff aufgestellt. Es drückt also das Symbol Cl diejenige Menge Chlor aus, welche sich mit einer Gewichtseinheit Wasserstoff verbindet, und da diese Menge = 35,5 Einheiten beträgt, so ist das Verbindungsgewicht des Chlors mithin 35,5.

Es verbinden sich also die Elemente unter einander nach gewissen, ein für alle Male feststehenden Gewichtsverhältnissen. Dies war das Resultat der auf Lavoisier's und Anderer Arbeiten fundirten Forschungen. Was lag näher, als zugleich diese Gewichtsmengen mit den Atomen zusammenzuwerfen und anzunehmen, jede so gefundene Verbindungszahl entspreche einem Elementaratom? Indessen erwies sich diese Annahme doch bald als unhaltbar, da es sich zeigte, dass ein und dasselbe Element sich mit verschiedenen Mengen eines anderen vereinigen könne, welche allerdings unter einander in einfachen Verhältnissen stehen; so verbinden sich 32 Gewichtstheile Schwefel mit 32, aber auch mit 48 Gewichtstheilen Sauerstoff. 28 Gewichtstheile Stickstoff vereinigen sich mit 16, oder 32, oder 48, oder 80 Gewichtstheilen Sauerstoff. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass alle diese Zahlen unter einander in einfachen Verhältnissen stehen. 32 Gewichtstheile Schwefel z. B. verbinden sich mit  $2 \times 16$  oder  $3 \times 16$  Gewichtstheilen Sauerstoff, 28 Gewichtstheile Stickstoff vereinigen sich mit  $1 \times 16$ ,  $2 \times 16$ ,  $3 \times 16$  oder  $5 \times 16$  Gewichtstheilen Sauerstoff. Man fand sich daher bald genöthigt, das oben angeführte Gesetz etwas zu modificiren; es erhielt seinen weiteren Ausbau in dem schon 1807 von Dalton aufgestellten „Gesetze der multiplen Proportionen“. Dasselbe lautet: „Die Elemente verbinden sich unter einander nach bestimmten constanten Gewichtsverhältnissen (d. h. nach ihren Atomgewichten) oder nach den Multiplen derselben.“

Auf diesen Grundlagen hat sich allmählig die gegenwärtig gültige, sogenannte atomistische Molekulartheorie entwickelt. Dieselbe nimmt für jedes Elementaratom ein Verbindungsgewicht an, welches ihm so zu sagen angeboren ist und welches man bemüht ist, durch immer erneute Forschung möglichst sicher festzustellen. Als Atomgewicht wird diejenige kleinste Menge eines Elementes angenommen, welche man bisher — den Wasserstoff als 1 angenommen — in irgend einer Verbindung aufgefunden hat.

In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt bekannten 65 Ele-

mente mit ihren chemischen Zeichen (Symbolen) und den gegenwärtig angenommenen Atomgewichten zusammengestellt.

Elemente.	Zeichen.	Atom- Gewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atom- Gewichte.
Aluminium . . . . .	Al	27,3	Natrium . . . . .	Na	23
Antimon (Stibium) . . . . .	Sb	122	Nickel . . . . .	Ni	58,6
Arsen . . . . .	As	75	Niob . . . . .	Nb	94
Baryum . . . . .	Ba	136,8	Osmium . . . . .	Os	198,6
Beryllium . . . . .	Be	9,3	Palladium . . . . .	Pd	106,3
Blei (Plumbum) . . . . .	Pb	206,4	Phosphor . . . . .	P	31
Bor . . . . .	B	11	Platin . . . . .	Pt	196,7
Brom . . . . .	Br	79,7	Quecksilber (Hydrar- gyrum) . . . . .	Hg	200
Cadmium . . . . .	Cd	111,6	Rhodium . . . . .	Rh	104
Caesium . . . . .	Cs	132,5	Rubidium . . . . .	Rb	85,2
Calcium . . . . .	Ca	40	Ruthenium . . . . .	Ru	103,4
Cer . . . . .	Ce	137	Sauerstoff (Oxygenium)	O	16
Chlor . . . . .	Cl	35,5	Schwefel (Sulfur) . . . . .	S	32
Chrom . . . . .	Cr	52,4	Selen . . . . .	Se	78
Didym . . . . .	Di	144	Silber (Argentum) . . . . .	Ag	107,6
Eisen (Ferrum) . . . . .	Fe	56	Silicium . . . . .	Si	28
Erbium . . . . .	Er	170	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14
Fluor . . . . .	Fl	19	Strontium . . . . .	Sr	87,2
Gallium . . . . .	Ga	(68)?	Tantal . . . . .	Ta	182
Germanium . . . . .	Ge	72,32	Tellur . . . . .	Te	128
Gold . . . . .	Au	197	Thallium . . . . .	Tl	204
Indium . . . . .	In	113,4	Thorium . . . . .	Th	234
Jod . . . . .	J	126,5	Titan . . . . .	Ti	48
Iridium . . . . .	Ir	196,7	Uran . . . . .	U	240
Kalium . . . . .	K	39	Vanadin . . . . .	V	51,2
Kobalt (Cobaltum) . . . . .	Co	58,6	Wasserstoff (Hydroge- nium) . . . . .	H	1
Kohlenstoff (Carbo- neum) . . . . .	C	12	Wismuth (Bismuthum) . . . . .	Bi	210
Kupfer (Cuprum) . . . . .	Cu	63,3	Wolfram . . . . .	W	184
Lanthan . . . . .	La	139	Yttrium . . . . .	Y	89,6
Lithium . . . . .	Li	7	Zink . . . . .	Zn	65
Magnesium . . . . .	Mg	24	Zinn (Stannum) . . . . .	Sn	117,8
Mangan . . . . .	Mn	54,8	Zirkonium . . . . .	Zr	90
Molybdän . . . . .	Mo	96			

Es drücken also die vorstehend angeführten Zahlen diejenigen relativen Gewichtsmengen aus, nach welchen sich die Elemente unter einander verbinden. So vereinigt sich 1 Gewichtstheil Wasserstoff  $H = 1$  mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor,  $Cl = 35,5$ : es resultiren dabei 36,5 Gewichtstheile der Verbindung Chlorwasserstoff. — 23 Gewichtstheile Natrium vereinigen sich mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor zu 58,5 Gewichtstheilen der Verbindung Chlornatrium. Und gerade so, wie die Vereinigung der Elemente nach feststehenden Gewichtsverhältnissen vor sich geht, so sind auch die relativen Gewichtsmengen der entstehenden chemischen Verbindungen immer constante. 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Gewichtstheile Chlor geben immer 36,5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff; 23 Gewichtstheile Natrium und 35,5 Gewichtstheile Chlor geben immer 58,5 Gewichtstheile Chlor-

natrium. — Wie wir gesehen haben, besitzen die Atome die Neigung, sich mit einander zu verbinden und zu Molekülen zusammenzutreten; bei diesem Vorgange behalten sie eine ihrer wichtigsten Eigenschaften, nämlich ihr Gewicht, und die Summe der Atomgewichte der das Molekül bildenden Atome ist gleich dem Molekulargewicht. — Auch das Molekulargewicht ist, wie das Atomgewicht, eine feststehende Zahl; wie dieselbe ermittelt wird, gehört nicht in den Rahmen dieses Leitfadens, es muss daher auf diese Erörterung verzichtet werden.

### Werthigkeit der Elemente.

Die „chemischen Verbindungen“ entstehen durch Vereinigung von ungleichartigen Elementaratomen. Indessen verhalten sich bei dem Verbindungsprocess nicht alle Atome gleich, vielmehr ist dabei eine gesetzmässige Verschiedenheit zu constatiren. So giebt es nämlich Elemente, von denen ein Atom hinreicht, um mit einem Atom eines anderen eine chemische Verbindung zu bilden; bei anderen gebraucht ein Atom zwei, drei, auch vier Atome eines anderen Elementes. Man hat dies dadurch ausgedrückt, dass man sagte: die Elementaratome haben verschiedene Werthigkeit.

Wollen wir nun die Elemente nach ihrer Werthigkeit, oder besser gesagt, Bindungsfähigkeit classificiren, so gelangen wir<sup>1)</sup> zu nachstehender Werthigkeitstabelle, in welcher wir die bekannteren und geläufigeren Elemente in fünf Hauptgruppen zusammengestellt haben.

I werthige.	II werthige.	III werthige.	IV werthige.	III u. V werthige.
<b>H</b> F I Cl Br J Na K Li Ag	<b>O</b> S Se T Ba Sr Ca Mg Hg Cu Pb Cd Zn	<b>N</b> P As Sb Bi Bo Au	<b>C</b> Si Sn Pt Fe Mn Ni Co Al Cr	<b>N</b> P As Sb Bi
HCl	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>

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

Um die Werthigkeit der Elemente messen oder vergleichen zu können, muss man vor allen Dingen einen Maassstab haben; als solcher ist jetzt allgemein die Bindungsfähigkeit des Wasserstoff-

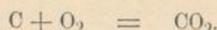
<sup>1)</sup> In anderen Lehrbüchern finden sich abweichende Angaben über die Werthigkeit der Elemente. Diese Verschiedenheiten beruhen indessen nur auf rein theoretischen Anschauungen und haben auf das practische Studium keinen Einfluss. Die hier gemachten Angaben über die Werthigkeit bezwecken, das Studium der chemischen Verbindungen möglichst zu vereinfachen.

atomes angenommen und diese = 1 gesetzt worden. Wir nennen daher ein einwerthiges Element ein solches, von welchem ein Atom mit einem Atom Wasserstoff (oder eines anderen einwerthigen Elementes) eine chemische Verbindung giebt, z. B.  $H + Cl = HCl$ .

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

Dreiwerthig ist ein Element, wenn ein Atom desselben im Stande ist, mit drei Atomen eines einwerthigen Elementes sich zu verbinden, z. B.  $N + H_3 = NH_3$ .

Vierwerthig wird ein Element genannt, von welchem ein Atom im Stande ist, mit vier einwerthigen oder zwei zweiwerthigen Elementaratomen eine chemische Verbindung einzugehen, z. B.  $C + H_4 = CH_4$ .



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



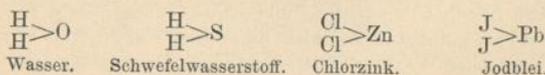
Die chemischen Verbindungen denkt man sich theoretisch dadurch entstanden, dass die einzelnen Bindungseinheiten (Valenzen oder Affinitäten) durch die Bindungseinheiten anderer Atome gesättigt werden. Und zwar ist eine chemische Verbindung im Allgemeinen erst dann als möglich zu betrachten, wenn alle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

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

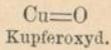
Es würden sich z. B. einwerthige Elemente unter einander in der Weise verbinden, dass zwei verschiedenartige einwerthige Atome zusammentreten. Wir erhalten so die Verbindungen:



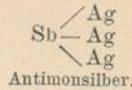
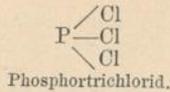
Zweiwerthige Elemente würden sich mit 1werthigen nach Art der folgenden Verbindungen vereinigen:



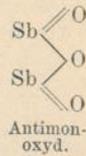
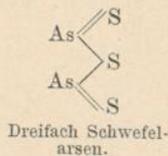
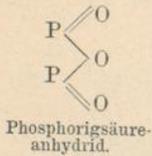
Die Verbindungen der 2werthigen Elemente untereinander würden nach folgenden Beispielen vor sich gehen:



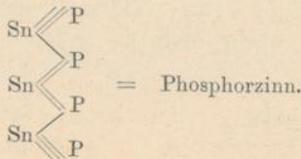
Ein Atom eines 3werthigen Elementes würde mit drei Atomen eines 1werthigen Verbindungen geben etwa nach Art der folgenden:



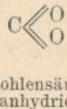
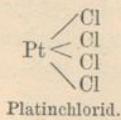
Verbänden sich dagegen 3werthige Elemente mit 2werthigen, so würden drei Atome des 2werthigen zwei Atome des 3werthigen sättigen, z. B.:



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



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



Die Reihe dieser Beispiele, welche sämmtlich wirklich existierende Verbindungen darstellen, könnte noch recht weit ausgedehnt werden und, wie leicht einzusehen, fügen sie sich recht gut der oben angeführten Werthigkeitstabelle. Indessen giebt es doch eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche scheinbar von dieser Werthigkeitstabelle abweichen. — So existiren z. B. zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor von der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{HgCl}_2$ ; ferner zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor von der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  u.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , welche scheinbar mit den angegebenen Werthig-

keiten des Quecksilbers und Eisens bez. des Chlors im Widerspruch stehen. (Der Schüler mache sich ziffernmässig klar, worin der Widerspruch besteht!) Ferner scheint es bei einigen Verbindungen, z. B. bei der Schwefelsäure, welche die Zusammensetzung  $H_2SO_4$  hat, auf den ersten Blick fast unmöglich, ihre Formeln mit den angegebenen Werthigkeiten in Einklang zu bringen. Indessen doch nur scheinbar! Es haben nämlich die Elementaratome die Fähigkeit, ihre Verwandtschaften (Valenzen, Affinitäten) zum Theil gegen gleichartige Atome auszutauschen. So treten z. B. in der Verbindung  $Hg_2Cl_2$  zwei 2werthige Quecksilberatome mit je einer Affinität aneinander, so dass jedes Atom nur noch eine Affinität übrig behält, welche dann durch je ein Chloratom gesättigt werden kann. Wir können daher jene auffallende Thatsache auf Grund der Zweiwerthigkeit des Quecksilbers ungezwungen erklären, indem wir die beiden Quecksilberchloride wie folgt schreiben:



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



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



Wir sehen also, dass wir mit der hier angegebenen Werthigkeit der Atome die Verbindungen recht gut schreiben können.

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

## II. Specieller Theil.

Man theilt die Elemente ein in Metalle und Metalloïde (oder Nichtmetalle). — Die Metalle characterisiren sich physikalisch durch das bekannte metallische Aussehen; sie sind gute Leiter der Wärme und Elektricität. Den Metalloïden mangeln diese Eigenschaften, oder sie besitzen sie nur in geringem Grade.

Zu den Metallen rechnen wir von den bekannteren Elementen:

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

Zu den Metalloïden werden gezählt:

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

In chemischer Hinsicht kennzeichnen sich die Metalle dadurch, dass sie, mit Sauerstoff gesättigt, basische Oxyde geben, welche mit Wasser die sogenannten Basen bilden, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  u. s. w.; mit Wasserstoff verbinden sie sich im Allgemeinen nicht.

Die Metalloïde dagegen geben, mit Sauerstoff gesättigt, saure Oxyde (oder Säureanhydride), welche mit Wasser die Säuren (Säurehydrate) bilden. Z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Basische Oxyde.

$\text{Na}_2\text{O}$	Natriumoxyd
$\text{K}_2\text{O}$	Kaliumoxyd
$\text{CaO}$	Calciumoxyd
$\text{PbO}$	Bleioxyd
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisenoxyd

Von den basischen Oxyden sich ableitende Basen.

$\text{NaOH}$	Natriumhydroxyd
$\text{KOH}$	Kaliumhydroxyd
$\text{Ca(OH)}_2$	Calciumhydroxyd
$\text{Pb(OH)}_2$	Bleihydroxyd
$\text{Fe}_2(\text{OH})_6$	Eisenhydroxyd.

Saure Oxyde (Säureanhydride).	Von den sauren Oxyden sich ableitende Säuren.
SO <sub>2</sub> Schwefligsäureanhydrid	SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Schweflige Säure
SO <sub>3</sub> Schwefelsäureanhydrid	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Schwefelsäure
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Phosphorigsäureanhydrid	PO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Phosphorige Säure
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Phosphorsäureanhydrid	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Phosphorsäure.

Mit Wasserstoff geben die Metalloide gut characterisirte Wasserstoffverbindungen, z. B. HCl, SH<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> u. s. w.

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

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

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

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

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

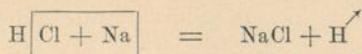
Die unedlen Metalle verbinden sich leicht direct mit Sauerstoff, sie oxydiren sich. Ihre Oxyde sind beständig und werden beim Glühen nicht verändert, z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eisenoxyd, CuO Kupferoxyd. — Sie umfassen die übrigen der oben angeführten Metalle.

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

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

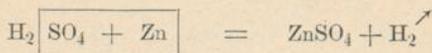
Gesetzt, wir hätten eine Verbindung HCl; dieser Körper enthält, wie wir sehen, Wasserstoff, und dieser letztere ist, wie wir sofort erkennen werden, leicht durch Metall vertretbar. Lassen wir nämlich auf die Verbindung HCl das Metall Natrium einwirken, so

tritt an Stelle des H-Atomes 1 Atom Na; wir erhalten den neuen Körper NaCl und der frei gewordene Wasserstoff entweicht gasförmig.



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

Analoge Verhältnisse finden bei dem mit dem Namen Schwefelsäure benannten Körper  $\text{H}_2\text{SO}_4$  statt. Lassen wir nämlich auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  metallisches Zink einwirken, so tritt an Stelle der Wasserstoffatome das Metall Zink, es bildet sich der neue Körper  $\text{ZnSO}_4$  und Wasserstoff entweicht gasförmig.



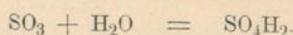
Wir sehen also, dass auch die Schwefelsäure allen an eine Säure gestellten Anforderungen entspricht.

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

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

Nicht zu verwechseln mit den Säuren sind die sogenannten Säureanhydride oder sauren Oxyde, z. B. Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  und Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dieselben entstehen durch Sättigung der Metalloide mit Sauerstoff; sie enthalten keinen Wasserstoff und sind aus diesem Grunde auch keine Säuren. Sie greifen in trockenem Zustande die Metalle nicht an, weshalb,

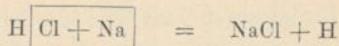
beiläufig bemerkt, z. B. Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  in metallenen Gefäßen verschickt werden kann, während dies bei der Schwefelsäure nicht angeht. Ihren Namen haben sie erhalten, weil sie durch Aufnahme von Wasser in Säuren (Säurehydrate) übergehen. So löst sich z. B. das Schwefelsäureanhydrid in Wasser zu Schwefelsäurehydrat (Schwefelsäure):



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



Durch Ersetzung des Wasserstoffes einer Säure mit Metall erhalten wir ein Salz. Lassen wir z. B. in der Chlorwasserstoffsäure  $\text{HCl}$  den Wasserstoff durch das Metall Natrium vertreten, so erhalten wir unter Freiwerden von Wasserstoff das Salz  $\text{NaCl}$



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

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



Einige Säuren nun haben wie die Salzsäure  $\text{HCl}$  nur ein vertretbares H-Atom, z. B. die Jodwasserstoffsäure  $\text{JH}$  und die Bromwasserstoffsäure  $\text{BrH}$ , die Salpetersäure  $\text{NO}_3\text{H}$ ; andere besitzen analog der Schwefelsäure deren zwei, wie z. B. die Chromsäure  $\text{CrO}_4\text{H}_2$ ; noch andere deren drei, wie die Phosphorsäure  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , und einige sogar vier, z. B. die Pyrophosphorsäure  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ . Je nach Anzahl der vorhandenen, durch Metall vertretbaren H-Atome nennt man nun diejenigen Säuren einbasische, welche ein vertretbares H-Atom besitzen, zweibasische, die mit zwei, dreibasische, die mit drei, vierbasische, die mit vier vertretbaren H-Atomen<sup>1)</sup>. Die Ersetzung der Wasserstoffatome geschieht nach der auf S. 14 angegebenen

<sup>1)</sup> Die Basicität einer Säure richtet sich nur nach Anzahl der durch Metall vertretbaren H-Atome. Daher ist die phosphorige Säure  $\text{PO}_3\text{H}_3$ , trotzdem sie 3 H-Atome enthält, nur zweibasisch, weil nur zwei der H-Atome durch Metall vertretbar sind und die unterphosphorige Säure  $\text{PO}_2\text{H}_3$  ist trotz ihrer 3 H-Atome nur einbasisch, weil nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt werden kann.

Werthigkeitstabelle. Demnach würde ein 1werthiges Metallatom nur ein Wasserstoffatom vertreten können, ein 2werthiges deren zwei, ein 3werthiges deren drei u. s. w. Soll daher z. B. ein 3werthiges Atom die H-Atome einer einbasischen Säure ersetzen, so werden dazu von der Säure drei Moleküle erforderlich sein, welche dann drei vertretbare H-Atome enthalten.

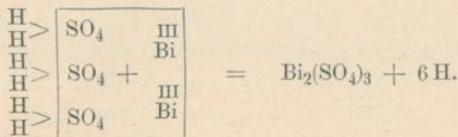
So wird ein Wismuthatom beispielsweise 3 Moleküle Salpetersäure erfordern, um das salpetersaure Wismuthsalz zu bilden:



Dagegen wird ein 2werthiges Atom im Stande sein, beide Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure zu vertreten, z. B.



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



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

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

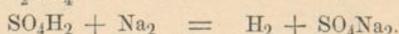
Säuren.	Salze.	
HCl	NaCl	Chlornatrium.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	neutrales Zinksulfat.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	neutrales Kaliumphosphat.
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	neutrales Silberpyrophosphat.

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

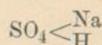
Man darf sich durch die saure Reaction aber nicht verleiten lassen, diese Salze für saure zu halten. Neutral ist nur ein solches Salz, welches keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält.

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

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

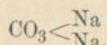


Erstreckt sich die Ersetzung dagegen nur auf eins der Wasserstoffatome, so erhalten wir in dem Körper

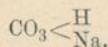


das saure Natriumsulfat.

Die Kohlensäure hat die Formel  $CO_3H_2$ ; von dieser Säure leitet sich durch Ersetzung beider Wasserstoffatome mit Natrium das neutrale Natriumcarbonat (die Soda) her:



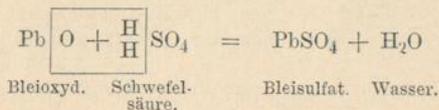
Wird dagegen nur eins der beiden H-Atome durch Natrium ersetzt, so erhalten wir das saure Natriumcarbonat, das *Natrium bicarbonicum* der Officinen, von der Formel:



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

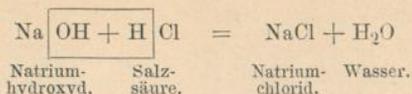
Den Säuren pflegen gegenübergestellt zu werden die Basen.

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



<sup>1)</sup> Die Hydroxylgruppe, —OH oder der Wasser-Rest ist eine hypothetisch angenommene Gruppe, oder ein Radical; sie leitet sich vom Wasser  $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O$  ab durch Abspaltung eines H-Atom. Sie hat eine freie Affinität und functionirt wie ein Iwerthiges Elementaratom.

Ferner:

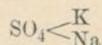


Im Allgemeinen verhalten sich die Basen Pflanzenfarbstoffen gegenüber umgekehrt wie die Säuren: die in Wasser löslichen verwandeln durch Säuren gerötheten Lackmusfarbstoff wieder in Blau. Indessen bleibt das Characteristische für die Basen stets ihre Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden.

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

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

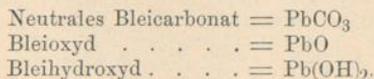
Wird z. B. in der Schwefelsäure  $\text{SO}_4 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ < \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  das eine Wasserstoffatom durch Kalium, das andere durch Natrium ersetzt, so erhalten wir in dem Natrium-Kaliumsulfat von der Formel



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

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

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

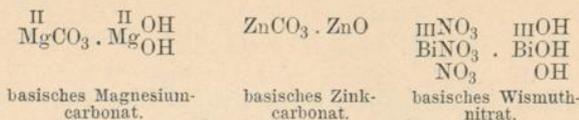


Darnach könnten wir bei der gesuchten Formel zwischen folgenden beiden Formeln schwanken:

1.  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  (neutrales Salz mit Metalloxyd),
2.  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  (neutrales Salz mit Metallhydroxyd),

und in der That haben beide Formeln ihre Berechtigung. Analog drücken wir die Zusammensetzung des basischen Magnesiumcarbonates,

des basischen Zinkcarbonates und des basischen Wismuthnitrates durch nachstehende Formeln aus:



### Die Reagentien und die Reactionen.

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

Auch die Chemie hat ihr Handwerkszeug, und was dem Tischler Säge, Stemmeisen und Hobel, das sind dem Chemiker die Reagentien: es sind die Mittel, seine Wissenschaft auszuüben. Ihre genaue Kenntniss ist der erste Schritt zum Studium der Chemie, und je genauer man über ihre Wirkung unterrichtet ist, um so leichter wird man chemische Processe ausführen, beobachten und verstehen lernen.

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

Auch das Auftreten von Gasen und Dämpfen beim Erhitzen einer Substanz oder beim Uebergiessen mit Säuren muss unter die Reactionen gerechnet werden.

Ein Reagens ist um so feiner oder schärfer, je geringere Mengen einer Substanz hinreichen, die Reaction hervorzurufen, und man nennt es characteristisch oder ein Specialreagens, wenn die

nämliche Erscheinung durch möglichst wenige, am besten nur durch einen bestimmten Körper, hervorgebracht wird, wie z. B. die Färbung der Blutlaugensalze durch Eisenverbindungen; anderenfalls, wenn ganze Körperklassen dieselbe Erscheinung geben, nennt man es wohl ein Gruppenreagens, wie dies beispielsweise der Schwefelwasserstoff ist.

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

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

### 1. Oxydationsmittel.

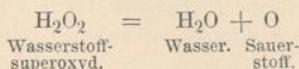
Unter Oxydation verstehen wir einen Vorgang, bei welchem einem Körper (Element oder chem. Verbindung) Sauerstoff zugeführt oder Wasserstoff entzogen wird. Geht die Oxydation unter Feuererscheinung vor sich, so nennt man sie zugleich Verbrennung. Als Beispiel für die Oxydation durch Vereinigung mit Sauerstoff führen wir an: das Verbrennen von Schwefel und Phosphor an der Luft zu Schwefligsäure-Anhydrid  $\text{SO}_2$  und Phosphorsäure-Anhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$ , das Rosten des Eisens, die Verwandlung von Oxydulsalzen in Oxydsalze, wie wir sie beim Eisen so häufig beobachten.

Als Beispiel für Oxydation unter Austritt von Wasserstoff sei die Mangansäure erwähnt. Diese entspricht der Formel  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  und geht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln unter Abgabe eines H-Atomes in die sauerstoffreichere Uebermangansäure  $\text{HMnO}_4$  über, welche sich von der ersteren durch das Minus eines H-Atomes unterscheidet.

Unter den Oxydationsmitteln sind zu merken:

1. Der Sauerstoff (O). Dieser wirkt auf einige Körper schon bei niedriger Temperatur ein, z. B. auf die Leichtmetalle und auf Phosphor, weshalb man erstere unter Petroleum, letzteren unter Wasser aufbewahrt. Im Allgemeinen aber oxydirt er nur bei höheren Temperaturen, d. h. wenn man die zu oxydierenden Körper auf ihre Entzündungstemperatur gebracht hat. Energischer wirkt die active Modification des Sauerstoffs, das Ozon  $\text{O}_3$ , und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

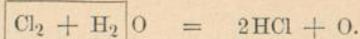
2. Wasserstoffsuroxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wirkt kräftig oxydirend, indem es selbst in Wasser und in Sauerstoff zerfällt:



In ähnlicher Weise wirkt Natriumsuroxyd  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Dasselbe zerfällt in Natriumoxyd  $\text{Na}_2\text{O}$  und Sauerstoff.

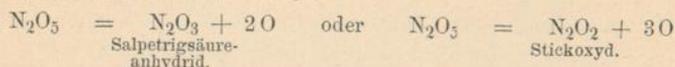
3. Chlor (Cl) wirkt in der Weise oxydirend, dass es Wasser zersetzt,

mit dem Wasserstoff desselben Salzsäure bildet und Sauerstoff frei macht. Letzterer wirkt dann oxydirend:

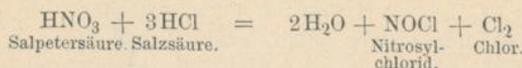


Brom wirkt in analoger Weise wie Chlor unter Bildung von Bromwasserstoff H-Br; auch das Jod hat oxydirende Eigenschaften, aber in schwächerem Maasse wie Chlor und Brom. So wird durch Jod beispielsweise schwefelige Säure zu Schwefelsäure oxydirt; seine oxydirende Wirkung ist in der nämlichen Weise zu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

4. Salpetersäure ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) wirkt oxydirend, indem sie Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, in Salpetersäureanhydrid und Stickoxyd übergeht.

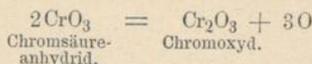


5. Königswasser, eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure, wirkt dadurch oxydirend,

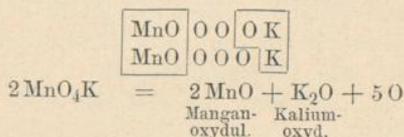


dass es Chlor bildet. cf. Chlor, S. 27.

6. Chromsäure ( $\text{CrO}_3$ ) giebt Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über; ebenso wirken die chromsauren Salze in saurer Lösung.



7. Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) zerfällt bei der Oxydation in saurer Lösung in Kaliumoxyd, Manganoxydul und Sauerstoff.



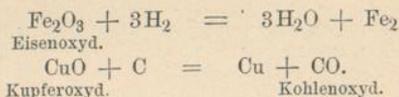
Bei Anwesenheit von freier Säure (z. B. Schwefelsäure) entstehen natürlich die betreffenden Salze des Mangans und des Kaliums: Mangansulfat  $\text{MnSO}_4$  und Kaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

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

## 2. Reductionsmittel.

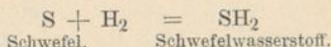
Unter Reduction verstehen wir einen Vorgang, bei welchem einem Körper entweder Sauerstoff entzogen oder Wasserstoff zugeführt wird.

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



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

Schwefel wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Schwefelwasserstoff reducirt.

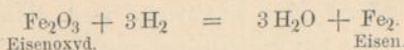


Salpetersäure kann durch Einwirkung von Wasserstoff in Ammoniak übergeführt werden.

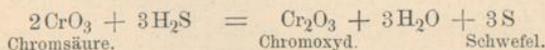


Unter den Reductionsmitteln wären als hauptsächlichste die folgenden zu merken:

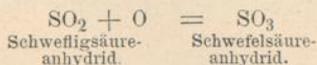
1. Der Wasserstoff (H), namentlich *in statu nascendi*<sup>1)</sup>; er wirkt reducirend, indem er Sauerstoff entzieht und Wasser bildet.



2. Der Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) wirkt ebenso wie der Wasserstoff reducirend durch Bildung von Wasser; zugleich aber wird Schwefel abgeschieden.

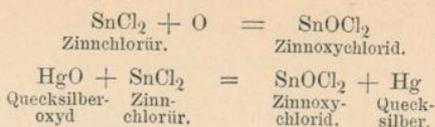


3. Schwefligsäureanhydrid (SO<sub>2</sub>) entzieht Sauerstoff und geht dabei selbst in Schwefelsäureanhydrid über.



4. Zinnchlorür (SnCl<sub>2</sub>) nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in Zinnoxychlorid SnOCl<sub>2</sub>.

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



5. Kohlenstoff (C), eines der wichtigsten Reductionsmittel, entzieht namentlich bei höheren Temperaturen vielen Körpern (Oxyden) Sauerstoff und geht dabei selbst in Kohlenoxyd CO oder Kohlensäure CO<sub>2</sub> über, z. B.



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

### 3. Säuren.

Dieselben dienen dazu, alkalische Verbindungen zu neutralisiren oder schwächere Säuren in Freiheit zu setzen (Ansäuern). Verschiedene Reactionen treten nur in saurer Lösung ein. So z. B. das Ausfällen von Arsentrisulfid (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) durch Schwefelwasserstoff; in solchen Fällen muss eben mit einer indifferenten Säure angesäuert werden. Die wichtigsten sind:



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

### 4. Basen.

Diese werden angewendet, um Säuren zu neutralisiren, oder um schwächere Basen in Freiheit zu setzen. So wird z. B. das Ammoniak aus seinen Salzverbindungen durch Kalihydrat, Natronhydrat, Kalkhydrat u. s. w. frei gemacht und giebt dann erst die

für das freie Ammoniak bekannten Reactionen. Die wichtigsten Basen sind:

Kalihydrat	K.OH	Kalkhydrat	Ca(OH) <sub>2</sub>
Natronhydrat	Na.OH	Bariumhydrat	Ba(OH) <sub>2</sub>
Ammoniak	NH <sub>3</sub> .OH	Magnesiumhydrat	Mg(OH) <sub>2</sub> .

Bei der Auswahl der Basen als Mittel zum Neutralisiren lässt man sich gleichfalls von dem Gesichtspunkte leiten, hierzu stets solche Basen auszuwählen, welche mit den zu neutralisirenden Säuren möglichst keine störenden Verbindungen eingehen. Hat man also Schwefelsäure lediglich zu neutralisiren, so benutzt man hierzu Kalihydrat, Natronhydrat, Magnesiumhydrat oder Ammoniak, nicht aber Kalkhydrat oder Barythydrat, da diese die Schwefelsäure zwar neutralisiren, gleichzeitig aber auch als unlösliches Calciumsulfat bez. Baryumsulfat ausfallen würden.

### 5. Lösungsmittel.

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

Wasser H<sub>2</sub>O löst viele Säuren, Basen, Salze etc.,  
 Alkohol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O löst namentlich eine Reihe organischer Körper, z. B.  
 Benzoessäure, Salicylsäure, Campher,  
 Aether löst Fette, Oele, Harze, Jod etc.,  
 Chloroform löst namentlich Jod, Fette, Oele, Kautschuk,  
 Schwefelkohlenstoff löst Jod, Fette, Oele, Schwefel, Phosphor,  
 Benzol löst eine Anzahl organischer Präparate, auch Jod, Brom,  
 Eisessig, Aceton, Amylalkohol, Amylacetat sind vorzügliche  
 Auflösungsmittel für eine Reihe sonst nicht oder schwer löslicher  
 Körper.

Auch bei den Lösungsmitteln ist darauf zu achten, ob sie die aufzulösende Substanz verändern oder nicht. Will man z. B. wasserfreies Chloral CCl<sub>3</sub>CHO lediglich auflösen, so hat man hierzu Alkohol zu vermeiden, weil sich dieser mit dem Chloral zu einer neuen Verbindung, dem Chloralalkoholat CCl<sub>3</sub>CH(OH)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> vereinigt.

### 6. Special-Reagentien.

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

## 7. Gruppen-Reagentien

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

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

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

## I. Metalloide oder Nichtmetalle.

## Wasserstoff.

*Hydrogenium.* H = 1.

Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise in freiem Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere. In einigen Meteorsteinen ist er in eigenthümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet er sich weit verbreitet, z. B. als Wasser  $H_2O$ ; ausserdem bildet er einen wesentlichen Bestandtheil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name *Hydrogenium* kommt her von  $\beta\delta\omega\rho$  Wasser und  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$  erzeuge, also zu deutsch „Wassererzeuger“, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder bei Gegenwart von Sauerstoff in der That Wasser gebildet wird.

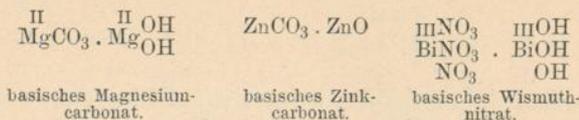
Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studirt.

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

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

Wirft man ein Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so geräth dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schliesslich explodirt die Kugel mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es hier

des basischen Zinkcarbonates und des basischen Wismuthnitrates durch nachstehende Formeln aus:



### Die Reagentien und die Reactionen.

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

Auch die Chemie hat ihr Handwerkszeug, und was dem Tischler Säge, Stemmeisen und Hobel, das sind dem Chemiker die Reagentien: es sind die Mittel, seine Wissenschaft auszuüben. Ihre genaue Kenntniss ist der erste Schritt zum Studium der Chemie, und je genauer man über ihre Wirkung unterrichtet ist, um so leichter wird man chemische Processe ausführen, beobachten und verstehen lernen.

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

Auch das Auftreten von Gasen und Dämpfen beim Erhitzen einer Substanz oder beim Uebergiessen mit Säuren muss unter die Reactionen gerechnet werden.

Ein Reagens ist um so feiner oder schärfer, je geringere Mengen einer Substanz hinreichen, die Reaction hervorzurufen, und man nennt es characteristisch oder ein Specialreagens, wenn die

## 7. Gruppen-Reagentien

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

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

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

## I. Metalloide oder Nichtmetalle.

## Wasserstoff.

*Hydrogenium.* H = 1.

Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise in freiem Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere. In einigen Meteorsteinen ist er in eigenthümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet er sich weit verbreitet, z. B. als Wasser  $H_2O$ ; ausserdem bildet er einen wesentlichen Bestandtheil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name *Hydrogenium* kommt her von  $\beta\delta\omega\rho$  Wasser und  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$  erzeuge, also zu deutsch „Wassererzeuger“, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder bei Gegenwart von Sauerstoff in der That Wasser gebildet wird.

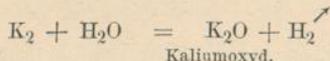
Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studirt.

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

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

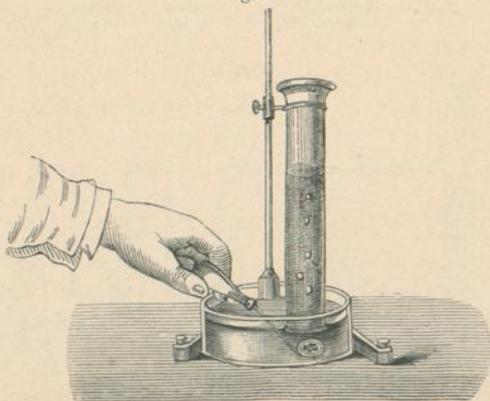
Wirft man ein Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so geräth dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schliesslich explodirt die Kugel mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es hier

nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder dadurch, dass man das Natrium auf einer Filtrirpapier-Unterlage schwimmen lässt<sup>1)</sup>. Die bei Anwendung von Natrium auftretende Flamme erscheint gelb gefärbt. In beiden Fällen aber zeigt es sich, dass das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rothes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher nicht darin war. Der bei der Reaction sich abspielende Vorgang ist ein sehr einfacher: Kalium oder Natrium zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd, bez. Natriumoxyd, während der Wasserstoff entweicht.

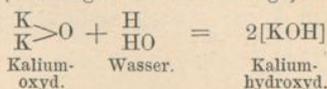


Die bei diesem Process erzeugte Wärme ist so gross, dass der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt.

Fig. 1.



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



Will man den gebildeten Wasserstoff sammeln, so drückt man ein Stück Natrium<sup>2)</sup> mittels eines Löffels unter die Oeffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Cylinders, wie beistehende Fig. 1 zeigt.

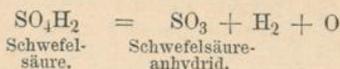
## 2. Durch Elektrolyse:

Leitet man durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser den elektrischen Strom, so wird am + Pol Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff abgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Versuche sind mit Vorsicht auszuführen, da man leicht durch umherschleuderte Kalium- oder Natriumstückchen beschädigt werden kann. Auch die dabei entwickelten Dämpfe sind schädlich und reizen die Schleimhäute der Athmungsorgane.

<sup>2)</sup> Kalium darf hierbei nicht angewendet werden, da es zu Explosionen Veranlassung geben könnte.

Früher wurde angenommen, das Wasser werde hierbei einfach in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Gegenwärtig aber ist festgestellt, dass nicht das Wasser, sondern die zugesetzte Schwefelsäure, und zwar, wie nachfolgende Gleichung zeigt, in Schwefelsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasserstoff, zerlegt wird.

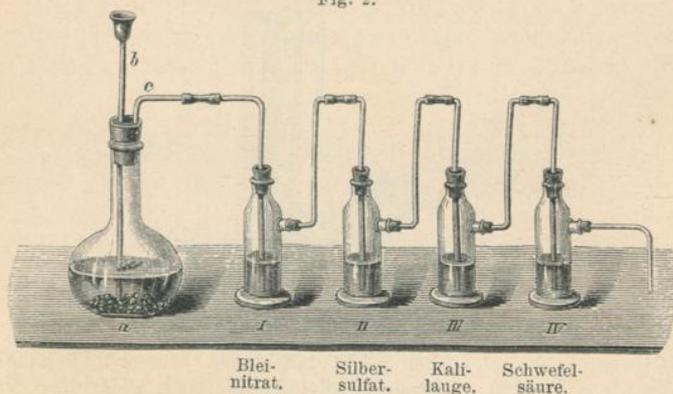


Dass dies sich so verhält, erscheint schon deshalb wahrscheinlich, weil nichtangesäuertes, reines Wasser durch den elektrischen Strom nicht zerlegt wird.

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



Fig. 2.

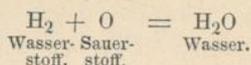


In der Regel benutzt man Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, indessen können auch andere Metalle, wie Eisen und Zinn, benutzt werden. (Fig. 2.)

Ein Kolben a wird mit Zinkstücken beschickt, darauf mit einem 2fach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die eine Durchbohrung enthält eine bis an den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre b, die andere das Gasabzugsrohr c, welches eben nur in den Hals hineinreicht. Gießt man nun durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls ein reiner. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benutzten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen, das vorstehend skizzirt ist. (Fig. 2.)

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

Der so dargestellte reine Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, etwa 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen = 0,0693. — 1 Liter<sup>1)</sup> Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,089578 g. Bei —140° C. kann er durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden. Man benutzt ihn wegen seiner Leichtigkeit zum Füllen von Luftballons für militärische Zwecke. Gewöhnliche Ballons werden mit dem billigeren Leuchtgas gefüllt. Entzündet verbrennt er mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser.



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

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reduktionsmittel. In der Hitze reducirt er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum hydrogenio reductum* dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über Eisenoxyd bei Rothgluth.



Aber auch in der Kälte schon wirkt er auf viele Körper reducirend, namentlich *im statu nascendi* (s. S. 29). So wird von Wasserstoff *im statu nascendi* Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar bis zu Ammoniak reducirt, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Durch das Verbrennen des Wasserstoffs in reinem Sauerstoff wird eine sehr hohe Temperatur (2000° C.) erzeugt. Auf diesem Umstande beruht die Anwendung des sogenannten Knallgasgebläses, durch welches sonst unschmelzbare Körper, z. B. Platin, leicht geschmolzen werden.

Zur Erzeugung des Knallgasgebläses lässt man aus zwei nahe bei einander stehenden, aber doch getrennten Röhren Wasserstoff und Sauerstoff ausströmen und bringt den Wasserstoff zur Entzündung. Das Zuführungsrohr für den Wasserstoff bringt doppelt so

<sup>1)</sup> Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand (also 0,089578 g) wird „Krieth“ genannt.

<sup>2)</sup> Ein Gemisch von Knallgas mit Stickstoff würde durch Mischen von 2 Vol. Wasserstoff mit 5 Vol. Luft entstehen. Siehe unter „Atmosphärische Luft“.

viel Wasserstoff heran, als dasjenige des Sauerstoffs, denn 2 Vol.  $H_2 + 1$  Vol.  $O_2 = 2$  Vol.  $H_2O$ .

Bei  $-140^\circ$  kann der Wasserstoff durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden. — Comprimirter (aber nicht verflüssigter) Wasserstoff gelangt gegenwärtig in druckfesten Stahlcylindern in den Handel.

## Die Halogene.

Unter diesem Namen werden die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefasst. Die Benennung Halogene rührt her von ἅλς (Salz) γεννάω (erzeuge), also zu deutsch Salzbildner, und zwar aus dem Grunde, weil diese Elemente durch directe Vereinigung mit den Metallen Salze erzeugen.

### Fluor.

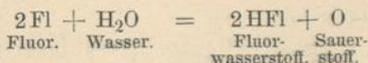
*Fluorum.* Fl = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande auf der Erde nicht vorhanden. In gebundenem Zustande kommt es namentlich als Fluorcalcium  $CaFl_2$  (Flussspath) und als Kryolith  $AlFl_3 + 3NaFl$  (auf Grönland) vor. Kleine Mengen von Fluorcalcium kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den thierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne enthält Fluorcalcium, welches auf dem angegebenen Wege von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

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



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



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

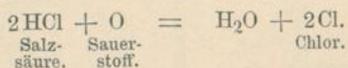
## Chlor.

*Chlorum.* Cl = 35,5.

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

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

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



Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd MnO<sub>2</sub>, Kaliumdichromat Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>, Kaliumchlorat KClO<sub>3</sub> und andere.

## Darstellung des Chlors.

1. Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3.] In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnussgrossen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Welter'sche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr d enthält, welches bei e mit der Waschflasche f, die zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht ist. Durch das Rohr i kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage g geleitet werden. Letztere steht in dem Temperirgefäss h. — Man giesst nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, dass der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Nähme man zu viel Salzsäure, so könnte dieselbe beim Erhitzen überdestilliren, trotz der vorgelegten Waschflasche sich dem Chlor beimengen und dasselbe verunreinigen. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad b und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Mangansuperoxyds statt, die Chlorentwicklung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemässigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwicklung allmählig träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen. In der Kälte löst sich der Braunstein  $MnO_2$  in der Salzsäure unter Bildung von Wasser zu Mangantetrachlorid  $MnCl_4$  und zwar:  $MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_4$ .

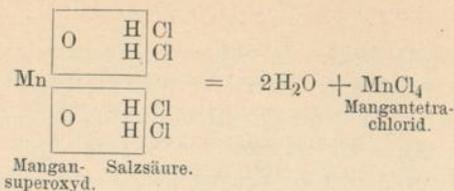
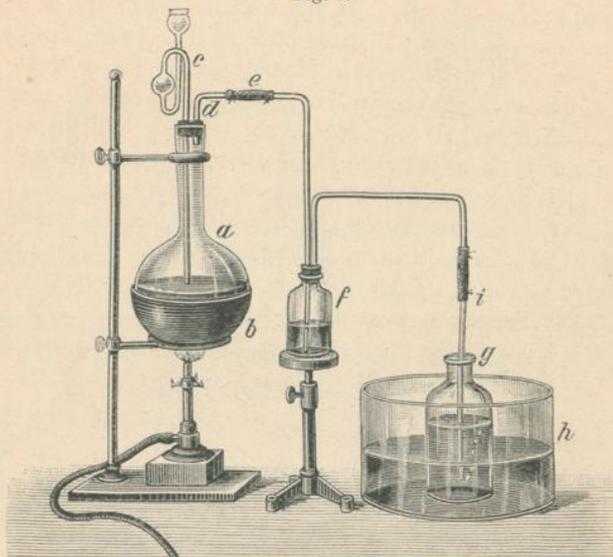
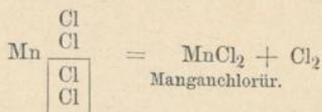


Fig. 3.



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



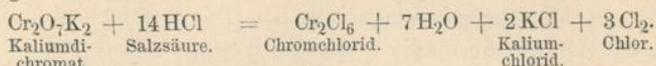
2. Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 Th. Braunstein und 4 Th. Kochsalz mit 12 Th. Schwefelsäure, die mit 6 Th. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmässige Entwicklung von Chlorgas. Die Reaction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



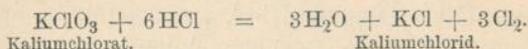
Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Mangansuperoxyds auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure. Man be-

achte, dass das in die Gleichung eingesetzte Kochsalz sein gesamtes Chlor abgibt. (Wichtig für die Gewinnung von Brom und Jod.)

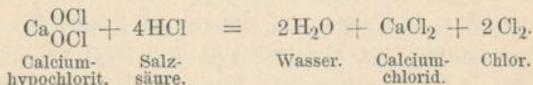
3. Aus Kaliumdichromat und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 Th. Kaliumdichromat (*Kalium dichromicum*) mit 330 Th. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwicklung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



4. Aus Kaliumchlorat mit Salzsäure. In gewissen Fällen wird eine Mischung dieser beiden Substanzen mit Vortheil zur Chlorentwicklung benutzt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprocessen oder zum Zerstören von organischer Substanz (Leichentheilen).



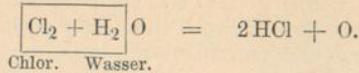
5. Um gasförmiges Chlor stets zur Hand zu haben, zersetzt man im Kipp'schen Apparate (s. Schwefelwasserstoff) aus Chlorkalk und Gips geformte Würfel durch Salzsäure



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

In chemischer Beziehung ist das Chlor ein kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydirende Wirkung beruht darauf, dass es die Neigung hat, Wasserstoff zu entziehen und mit diesem Salz-

säure HCl zu bilden, wobei dann in vielen Fällen Sauerstoff frei wird, welcher direct oxydirend wirken kann. So zersetzt es namentlich im directen Licht das Wasser nach der folgenden Gleichung:



Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direct unter Bildung von Salzen (Metallchloriden). Grosse Verwandtschaft hat es unter den Schwermetallen z. B. zu Quecksilber, mit dem es sich schon in der Kälte verbindet. Es ist daher das Quecksilber vor Chlor sorgfältig zu schützen. — Chlor zerstört organische Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Auf Entziehung von Wasserstoff durch Chlor (also Oxydation) ist zurückzuführen das Bleichen der Pflanzenfarbstoffe (z. B. Lackmus, Indigo) durch Chlor. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfectionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden Mikroorganismen getödtet und färbende Substanzen zerstört; hierauf beruht seine Anwendung zur Desinfection und zum Bleichen.

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

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor im directen Lichte zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muss blaues oder rothes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in

100<sup>o</sup> Gew.-Theilen nicht weniger als 4 Gew.-Theile Chlor enthalten.

Ueber die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maassanalyse.

Reactionen des freien Chlors. Es macht aus Jodkalium Jod frei, bläut daher Jodkaliumstärkelösung. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

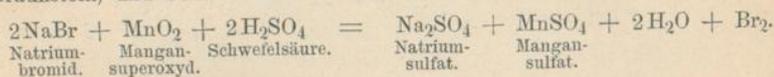
Flüssiges Chlor ist gegenwärtig in drucksicheren Gefässen durch den Handel zu beziehen.

### Brom.

*Bromum.* Br = 79,7.

Das Brom wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von βρωμος Gestank) gab. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandtheil des Meerwassers; ferner kommt es in vielen Salzquellen und Salinen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen, Stassfurt, Friedrichshall. Die Stassfurter Werke produciren gegenwärtig so viel Brom, dass der Gesamtbedarf Deutschlands gedeckt wird.

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



Das hierbei dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor verunreinigt, das sich bei der Destillation gleichfalls bilden musste, weil die Mutterlaugen stets noch Chlormetalle enthalten. Um es von dem beigemengten Chlor zu befreien, wird es einer nochmaligen sorgfältigen Rectification aus Glasgefässen unterworfen.

**Versuch.** 10 g Kaliumbromid werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige tubulirte, mit Glasstopfen zu verschliessende Retorte A, giesse 200 ccm verdünnte Schwefelsäure auf, schüttele tüchtig um und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe condensire man in der Vorlage B durch gute Kühlung. Vorsicht! Man nehme den Versuch unter einem Abzuge oder im Freien vor! (Fig. 4.)

Das Brom ist eine tiefrothbraune Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 15<sup>o</sup> C. = 2,99 (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. In wasserfreiem Zustande erstarrt es bei — 24<sup>o</sup> C., wasserhaltiges Brom wird schon bei — 7<sup>o</sup> fest. Es siedet zwischen 58 und 59<sup>o</sup>,

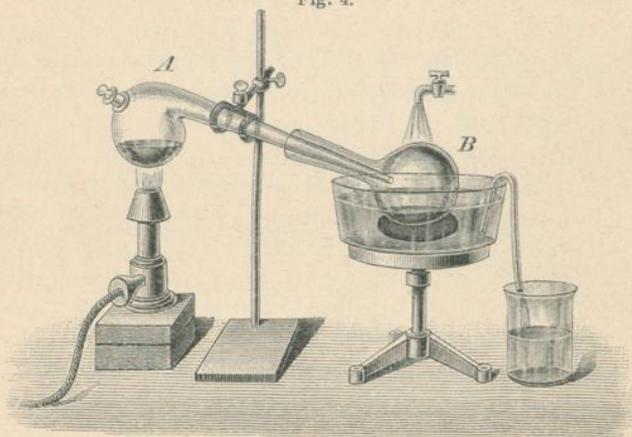
doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbroth, 80 Mal specifisch schwerer als Wasserdampf und besitzt die nämlichen giftigen und zerstörenden Eigenschaften wie das Chlorgas. — 1 Th. Brom löst sich in 33 Th. Wasser<sup>1)</sup> von 15° auf. Eine 0,5procentige wässrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* in der Medicin verordnet.

In Spiritus, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrothgelber Farbe auf.

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

Prüfung. Es sei völlig flüchtig. — In überschüssiger Natronlauge soll sich Brom klar auflösen. — Abscheidung öligler Tropfen würde eine Verun-

Fig. 4.



reinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wässrige Bromlösung (1 : 50) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Chloroform durchgeschüttelt, so darf letzteres nicht violett gefärbt werden. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich mit vorhandenem Jod Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung, während das gebildete Eisenbromür durch Eisenchlorid nicht zersetzt wird.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benutzt; in der Photographie dient es zur Darstellung lichtempfindlicher Platten. Seit den letzten Jahren wird es als kräftiges und handliches Desinfectionsmittel vielfach angewendet. Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke das handliche „Bromum solidificatum“, welches aus Kieselguhr (Infusorienerde) gepresste und mit Brom

<sup>1)</sup> Eine solche gesättigte wässrige Bromlösung ist das „Bromwasser des Chemikers.“

imprägnirte Stängelchen darstellt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Glasstopfenflaschen, welche zweckmässig in Wasser gestellt werden.

Reactionen des freien Broms. Brom macht aus Jodkalium Jod frei, es färbt also Jodkaliumstärkelösung blau. — Stärkelösung an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff und von Chloroform wird Brom mit rothgelber Farbe gelöst.

### Jod.

*Jodum.* J = 126,5.

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

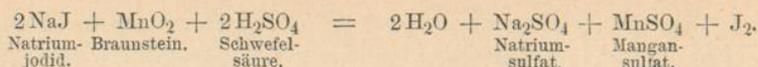
Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei, sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind ziemlich verbreitet, kommen aber nirgends in grösserer Menge vor. So finden sich Jodide in manchen Salzquellen und Salzlagern, z. B. in den Quellen von Aachen, Sooden, Weilbach, Tölz, Elster. Ausserdem sind sie ein regelmässiger Bestandtheil des Meerwassers; 300 000 Th. desselben enthalten 1 Th. Jod. Die Gewinnung des Jods direct aus dem Meerwasser würde auf erhebliche technische Schwierigkeiten stossen. Indessen hat ein besonderer Umstand sie wenigstens indirect möglich gemacht.

Die im Meere lebenden Thiere<sup>1)</sup> und Pflanzen, namentlich einige zur Familie der Fucaceen gehörige Algen, halten in ihrem Organismus Jod zurück und reichern es so an, dass z. B. 1000 Th. solcher Fucaceen oder Tange in trockenem Zustande 3—4 Th. Jod enthalten. Diese Tange bilden nun das Ausgangsmaterial zur Jodbereitung in Europa; in Amerika wird Jod aus den Mutterlauge des Chilisalpeters gewonnen.

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

Die Asche der Tange, in Grossbritannien *Kelp*, in der Normandie *Varech* genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Man lässt die Chloride möglichst herauskrystallisiren, dampft die vorzugsweise Natriumjodid enthaltenden Mutterlauge ein und destillirt den trockenen Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Beiläufig sei bemerkt, dass auch im Leberthran geringe Mengen (0,0002—0,0003 Proc.) Jod enthalten sind.



Das so erhaltene Product kommt als *Jodum anglicum* in den Handel. Es bildet ein feines Krystallmehl, darf jedoch, weil es bis zu 40% Verunreinigungen enthält, zum pharmaceutischen Gebrauche niemals verwendet werden. Aus dem *Jodum anglicum* wird fabrikmässig durch nochmalige, sehr sorgfältige Sublimation das *Jodum resublimatum* gewonnen. Dieses ist die für den pharmaceutischen Gebrauch zugelassene Sorte. Es bildet stahlgraue, rhombische Tafeln mit starkem Metallglanz. Das specifische Gewicht ist = 4,95. Beim Erhitzen schmilzt das Jod zunächst, alsdann verwandelt es sich in schweren, veilchenblauen Joddampf, den einzuathmen man vermeiden muss. Aber auch schon bei mittleren Temperaturen ist das Jod etwas flüchtig, wenigstens besitzt es einen ganz charakteristischen Geruch. — In Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 4500), leicht dagegen, und zwar mit brauner Farbe, in einer wässrigen Lösung von Jodkalium (überhaupt von Jodalkalien). In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe (*Tinctura Jodi*), in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Färbung, in Benzol mit purpurrother Färbung auf. Lösungen von Jod werden durch Natriumthiosulfat entfärbt.

**Prüfung.** Es sei in der Wärme völlig flüchtig (mineralische Verunreinigungen). — Man schüttele 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser und filtrire. Das Filtrat wird in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wird mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und schwach angewärmt. Beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure darf Blaufärbung nicht eintreten. Dieselbe rührt von Berliner Blau her und zeigt die Anwesenheit von Jodcyan an.  $\text{JCN} + \text{KOH} = \text{HOJ} + \text{KCN}$ . Ueber die Ueberführung des Kaliumcyanides in Berliner Blau vergl. Blutlaugensalze.

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

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

*Jodum purum*, chlorfreies Jod, gewinnt man, indem man das officinelle Jod mit Jodkalium verreibt und dann dieses Gemisch sehr sorgfältig sublimirt. Am besten schüttet man die Mischung in eine Porzellanschale und setzt auf diese einen Trichter umgekehrt auf. Das im Jod als Chlorjod enthaltene Chlor bildet Chlorkalium und wird so zurückgehalten.  $\text{JCl} + \text{KJ} = \text{KCl} + \text{J}_2$ .

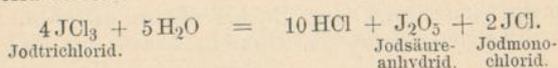
In chemischer Beziehung steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, seine chemische Energie ist jedoch geringer als die der vorgenannten beiden Elemente. Daher wird das Jod aus seinen

Metallverbindungen sowohl durch Chlor als auch durch Brom in Freiheit gesetzt. Eisenchlorid setzt aus Jodiden Jod, nicht aber aus Bromiden Brom in Freiheit.

Reactionen auf Jod. Es löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; es färbt schon in sehr geringen Mengen Stärkelösung intensiv blau.

**Jodmono-chlorid**,  $JCl$ , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes Jod. Dickliche, rothbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch.

**Jodtrichlorid**, *Jodum trichloratum*,  $JCl_3$ , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlor im Ueberschuss auf trockenes, schwach erwärmtes Jod:  $J_2 + 3Cl_2 = 2JCl_3$ . Orangegelbe Nadeln vom spec. Gewicht 3,11. In 5 Th. Wasser löslich, doch wird es in dieser Lösung bald in Salzsäure, Jodsäure und Jodmono-chlorid zersetzt



Die wässrige Lösung des Jodtrichlorids wird als kräftiges Antisepticum angewendet.

## Sauerstoff.

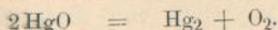
*Oxygenium.* O = 16.

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

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Quecksilbers; ferner die sogenannten Superoxyde, wie Barymsuperoxyd  $BaO_2$ , Mangansuperoxyd  $MnO_2$  und Chromsäureanhydrid  $CrO_3$ .

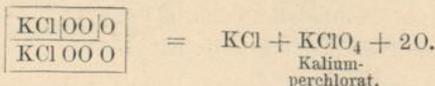
Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende (Fig. 6):

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



Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von Kaliumchlorat  $KClO_3$ . — Eine sehr gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit krystallisirtem Kalium-

chlorat beschickt und dann erhitzt. (Das Kaliumchlorat muss möglichst rein sein, es darf namentlich keine Kohlenstückchen, Papierreste oder Holzsplitter enthalten, da sonst leicht Explosion eintritt.) Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwicklung, und zwar verläuft der Process in zwei Phasen:

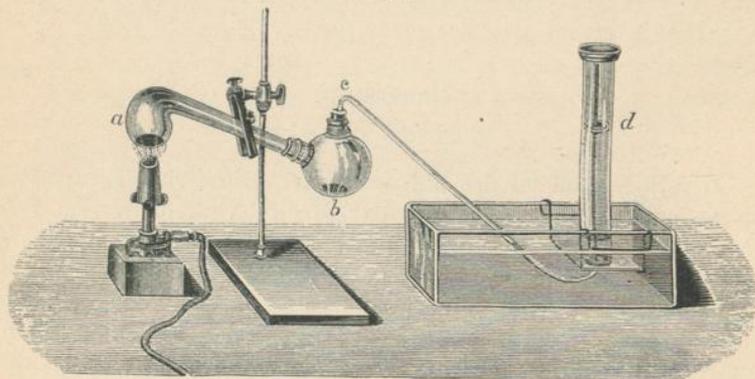


2 Mol. Kaliumchlorat geben zunächst 2 Atome Sauerstoff ab unter Bildung von Chlorkalium (KCl) und Kaliumperchlorat  $\text{KClO}_4$ . Allmählig wird die Masse breiartig, ein Zeichen, dass die Ueberführung in Perchlorat vollendet ist. Erhitzt man nun weiter, so zerlegt sich das vorhandene Perchlorat unter lebhafter Reaction vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff.



Um die Sauerstoffentwicklung gleichmässig zu gestalten, mischt man dem chlorsauren Kalium zweckmässig etwas Braunstein zu; man hat sich je-

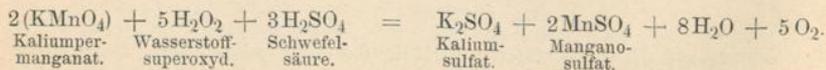
Fig. 5.



doch vorher davon zu überzeugen, dass derselbe keine Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelantimon, enthält.

Sauerstoff wird gegenwärtig in comprimirtem Zustande und zwar in drucksicheren Stahlylindern in den Handel gebracht.

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



**Eigenschaften.** Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das im Jahre 1877 von *Raoul Pictet* und *Cailletet* zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, ist = 1,1056; — 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,4303 g.

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

Indessen ist die Verbindungsfähigkeit oder die Energie, mit welcher die einzelnen Elemente sich mit dem Sauerstoff verbinden, eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle vereinigen sich mit dem Sauerstoff (oxydiren sich) schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phosphor bei etwa  $40^{\circ}$  C.; andere Elemente bedürfen einer viel höheren Temperatur (Entzündungstemperatur).

Bisweilen geht die Vereinigung des reinen Sauerstoffs mit den Elementen unter Feuererscheinung vor sich. Eine glimmende Kohle entzündet sich in reinem Sauerstoff und verbrennt mit glänzendem Licht. Entzündeter Schwefel, der sonst nur spärliches Licht sendet, giebt im Sauerstoffstrome ein blendendes, bläulich weisses Licht. Phosphor verbrennt mit intensiv weisser Flamme, Eisen mit lebhaftem Funkensprühen.

Mit Wasserstoff gemischt, giebt der Sauerstoff ein explosives Gasmengenge, das sogenannte Knallgas. Am energischsten wirkt ein Gemisch, bestehend aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Die beim Verbrennen des Knallgases erzeugte Temperatur ist eine sehr hohe (über  $2000^{\circ}$ ). Practische Anwendung hat das Knallgas gefunden bei dem sogenannten Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins und zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes.

### Ozon.

O<sub>3</sub>.

Eine allotropische Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das Ozon (von ὄζω ich rieche) oder der active Sauerstoff. Dasselbe wurde 1840 von *Schönbein* entdeckt; es bildet sich aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den eigenthümlichen Phosphorgeruch), bei der Oxydation der Terpene und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradirwerken. In reinem Zustande wurde es noch nicht dargestellt. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6% Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft oder Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet. Durch Erhitzen auf  $300^{\circ}$  wird das Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt.

Das Ozon besitzt einen eigenthümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel

als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre bezüglichen Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydirt; aus diesem Grunde werden dem Ozon heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben in der Annahme, dass durch dasselbe pathogene Mikroorganismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bezw. durch Verdunsten von Wasser entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradirwerke zurückgeführt.

Reactionen. Das Ozon macht aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkepapier blau. Einige organische Farblösungen, wie Lackmus, werden entfärbt, Guajakharzinctur (*Tinct. resinae Guajaci*) wird blau gefärbt.

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

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

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



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

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

## Wasserstoff und Sauerstoff.

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

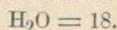


Wasser.



Wasserstoffsuperoxyd.

## 1. Wasser.



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

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

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

Das in der Natur frei vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schnee- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Chlornatrium;

ausserdem organischen und organisirten Staub. So verunreinigtes Wasser neigt sehr zur Fäulniss und darf daher nur zur Darstellung gröberer chemischer oder pharmaceutischer Präparate benutzt werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flusswässer enthalten im Allgemeinen die löslichen Bestandtheile derjenigen geologischen Schichten, über welche sie fliessen. Sie dienen namentlich zum Trink- und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zwecke das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchgesickerte und über einer undurchlässigen (Thon-)Schicht sich ansammelnde Wasser. Die wesentlichen, im Trinkwasser vorkommenden Bestandtheile sind nachstehende:

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

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

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

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

Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr werthvolle Bestandtheile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wasser nennt man Säuerlinge: Selters, Apollinaris, Giesshübel, Bilin, Roisdorf, Johannisbrunnen, Ober-Salzbrunn.

Salpetersäure, Salpetrigsäure und Ammoniak, bez. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich durch Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäcalmassen) entstanden sind.

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

Organismen sind nicht in allen Fällen gefährlich; als unschädlich gelten Diatomeen und die grünen Süßwasser-Algen. Immerhin aber können auch diese bei massenhaftem Auftreten mindestens unangenehm werden, wie das Ueberhandnehmen der Alge „Crenothrix“ im Berliner Leitungswasser gelehrt hat. Als unbedingt gefährlich sind alle pilzartigen Bacterien anzusehen, welche in neuerer Zeit als Krankheitsüberträger erkannt worden sind, ebenso Infusorien, Amöben und ähnliche relativ höher organisirte Lebewesen.

Zur Trinkwasserversorgung kommen in Betracht: Quellwasser, Grundwasser und Flusswasser. Gutes Quellwasser ist als das vorzüglichste Trinkwasser anzusehen, indessen liegt bei grösserem Bedarf die Gefahr vor, dass die Wassermenge schliesslich nicht hinreicht. Grundwasser ist sehr häufig eisenhaltig. Trotzdem wird es neuerdings in immer steigendem Maasse zur Trinkwasserversorgung herangezogen, da sich der Eisengehalt durch Lüftung und Filtration beseitigen lässt. Flusswasser, welches als Trinkwasser dienen soll, muss oberhalb der Städte entnommen und einer sorgfältigen Sandfiltration unterworfen werden.

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

Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandtheile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bez. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destillirtes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergelenden Antheile zu verwerfen. Noch zweckmässiger macht man dem zu destillirenden Wasser einen Zusatz von etwas Alaun und Natriumphosphat, wodurch diese Ver-

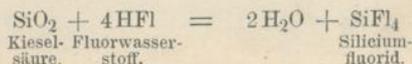


wasserstoffverbindungen, characterisiren sich dadurch, dass ihr Wasserstoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; sie sind also echte Säuren. Ausser diesen Verbindungen leiten sich von den Halogenen noch andere, gleichfalls säureartigen Characters ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während man die ersteren unter dem Namen der Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenzufassen pflegt, heissen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure, HFl, Acidum hydrofluoricum, Flusssäure, erhält man durch Erhitzen von Calciumfluorid mit concentrirter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei als ein farbloses Gas,



welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten lässt; dieselbe siedet bei 19,5° und erstarrt noch nicht bei -34°. Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Die wasserfreie Säure greift Glas so gut wie gar nicht an. Sobald sie aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit angezogen hat, ist die Einwirkung auf Glas eine sehr energische. Daher muss Fluorwasserstoffsäure in Flaschen von Kautschuk (oder Platin) aufbewahrt werden. Mit Kieselsäure SiO<sub>2</sub> geht Fluorwasserstoffsäure die leichtflüchtige Verbindung Siliciumfluorid SiFl<sub>4</sub> ein;



aus diesem Grunde benutzt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maasse zum Glasätzen und in der Mineralanalyse, um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt die Athmungsapparate sehr stark und kann unter Umständen tödtlich wirken.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heissen Fluoride; eines der wichtigsten ist das Natriumfluorid NaFl. Dasselbe wurde 1888 unter dem Namen Salufer als nicht giftiges Antisepticum empfohlen, hat sich aber nicht bewährt.

Säuren.

- H-Cl Chlorwasserstoffsäure.
- H-O-Cl Unterchlorige Säure.
- H-O-O-Cl Chlorige Säure.
- H-O-O-O-Cl Chlorsäure.
- H-O-O-O-O-Cl Ueberchlorsäure.

Anhydride.

- 
- Cl-O-Cl Unterchlorigsäureanhydrid.
- Cl-O-O-O-Cl Chlorigs. Anhydrid.
- 
-

Chlorwasserstoffsäure, HCl, Salzsäure. Kommt in freiem Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen Südamerika's und auf Java vor. In Form von Salzen ist sie weit verbreitet; das bekannteste Salz der Chlorwasserstoffsäure, das Kochsalz oder Natriumchlorid NaCl, ist über die ganze Erde verbreitet.

Chlorwasserstoffsäure bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen auf einander nicht ein, sowie es aber dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter furchtbarer Explosion. — Chlorwasserstoffsäure bildet sich ferner durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse

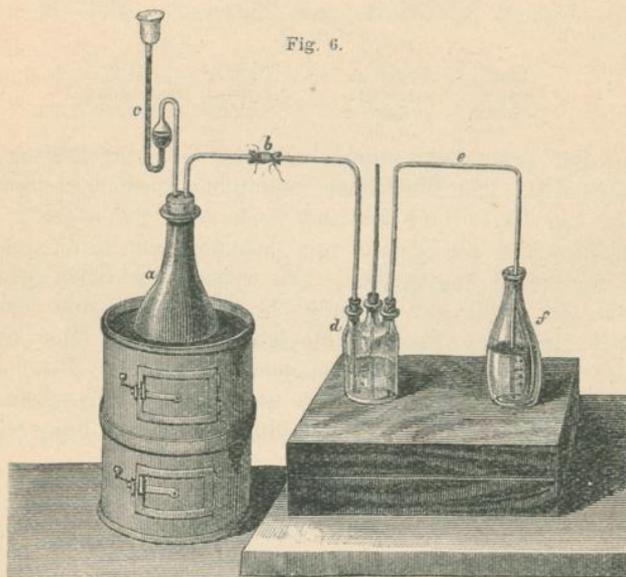
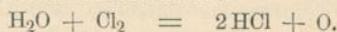


Fig. 6.

des directen Lichtes, sie ist daher eine regelmässige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



Darstellung. Practisch wird die Salzsäure stets durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der in Fig. 6 gezeichnete Kolben a wird mit 10 Th. Kochsalz beschiekt; durch das Trichterrohr c lässt man allmählig ein erkaltetes Gemisch aus 18 Th. arsenfreier Schwefelsäure und 4 Th. Wasser zufließen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche man durch allmähliges Erhitzen befördert. Das freiwerdende Chlorwasserstoffgas wird, um es von etwa mechanisch übergegangener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche d durch Wasser geleitet. Die Zersetzung des Natriumchlorids durch Schwefelsäure lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Man wählt absichtlich dieses Verhältniss von 1 Mol. NaCl auf 1 Mol.  $H_2SO_4$ , weil alsdann die Reaction schon bei etwa  $130^\circ$  zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Mol. NaCl und 1 Mol.  $H_2SO_4$  die Reaction erst bei  $300^\circ$  beendet sein würde zum Nachtheil der verwendeten Glasgefässe.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre, weisse Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei  $-115^\circ$  erstarzt. Das spec. Gewicht des Gases ist auf Luft = 1 bezogen = 1,26. In Wasser ist das Chlorwasserstoffgas ungemein leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. Will man es daher in Gasform auffangen, so geschieht dies über Quecksilber. Während man theoretisch unter Chlorwasserstoff oder Salzsäure eigentlich nur die gasförmige Verbindung HCl verstehen darf, hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, mit den Namen Chlorwasserstoffsäure und Salzsäure Lösungen des Chlorwasserstoffgases in Wasser zu belegen. Das Trocknen von Chlorwasserstoffgas geschieht durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure.

*Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum*, reine Salzsäure. Benutzt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Kochsalz, so erhält man auch ein reines Salzsäuregas. Nachdem dasselbe eine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche passirt hat, leitet man es zur Absorption in ein Gefäss mit destillirtem Wasser. Auf 10 Th. Kochsalz schlägt man 15 Th. destillirtes Wasser vor. Da das Salzsäuregas in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch eine sehr vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Antheile, weil specifisch schwerer, zu Boden sinken, so dass das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Antheile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprocess, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das *Acidum hydrochloricum* des D. A.B. ist eine farblose, an der Luft rauchende, und mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,124, entsprechend einem Gehalte von 25 Gew.-Th. gasförmiger Salzsäure in 100 Gew.-Th. (sie ist 25procentig). Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl, welcher in Ammoniak löslich ist. — Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man daran erkennt, dass es feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht und aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzt.

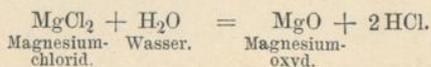
Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Salzsäure eine einbasische Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben mit Metallen entstehen die Salze der Salzsäure; man nennt dieselben Chloride, z. B.:

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

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung nicht blaue Färbung annehmen (freies Chlor), und durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle, Arsen). Durch Baryumnitrat darf innerhalb 5 Minuten keine Trübung entstehen (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von volum. Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schweflige Säure, welche durch das Jod zu Schwefelsäure oxydirt wird). 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) dürfen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen; die Bläuung muss sofort zu beobachten sein; später eintretende Blaufärbung kann auch durch Zersetzung des Ferrocyankaliums bedingt sein). Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen würde durch braune Färbung oder braunen Niederschlag erkannt werden). Ueber die Gehaltsbestimmung vergl. Maassanalyse.

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

*Acidum hydrochloricum crudum*, rohe Salzsäure, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid als Nebenproduct bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen. Neuerdings gewinnt man sie in Stassfurt durch Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf Magnesiumchlorid:



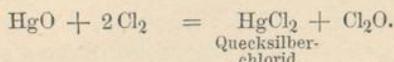
Ihr spec. Gewicht sollte mindestens 1,158 betragen, was einem Minimalgehalt von etwa 30 % an gasförmiger Salzsäure entspricht. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Thonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äusserlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden.

*Acidum hydrochloricum fumans*, rauchende Salzsäure, ist eine höchst gesättigte Lösung von Salzsäuregas in Wasser. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,190 spec. Gewicht, entsprechend einem Gehalt von 38,5 % HCl.

Reactionen der Salzsäure. Sie bildet mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel von Ammoniumchlorid. — Beim Erwärmen

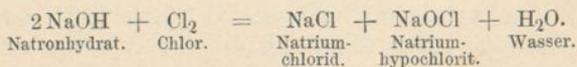
mit Braunstein entwickelt sie Chlorgas. — Mit Silbernitratlösung giebt sie einen käsigen, weissen Niederschlag von Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ), welcher in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist.

Unterchlorigsäureanhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.



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

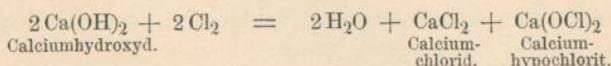
Unterchlorige Säure,  $\text{ClOH}$ . Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd vertheilt ist. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydirende Eigenschaften. Da sie überhaupt nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine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



Das Natriumhypochlorit  $\text{NaOCl}$  ist der wirksame Bestandtheil der *Eau de Javelle*, das Kaliumhypochlorit  $\text{KOCl}$  derjenige der *Eau de Labarraque*. Beide lösen Arsenspiegel auf, nicht aber Antimonspiegel!

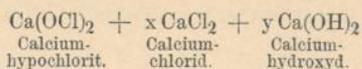
Von besonderem Interesse ist für Pharmaceuten das Calciumhypochlorit  $\text{Ca(OCl)}_2$ , weil es den wirksamen Bestandtheil des Chlorkalkes bildet.

Chlorkalk, *Calcaria chlorata*, Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas über gelöschten, pulverförmigen, eisenfreien Kalk bis zur Sättigung leitet. Der so erhaltene Chlorkalk ist indess kein einheitlicher Körper, sondern er enthält neben Calciumhypochlorit stets noch Calciumchlorid und Aetzkalk. Ueber seine Zusammensetzung und den Grund für das Vorhandensein von Aetzkalk gehen die Ansichten auseinander. Am einfachsten erscheint die Annahme, dass die Bildung des Calciumhypochlorites analog der des Natriumhypochlorites erfolgt,



dass dabei ein Theil des Aetzkalkes von dem gebildeten Chlorkalk mechanisch eingeschlossen wird und auf diese Weise der Reaction entgeht. In dieser Annahme kann man den Chlorkalk als ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Calcium-

chlorid und Calciumhydroxyd ansehen und ihm die nachstehende Zusammensetzung zuschreiben:



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



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

Der Werth des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an Calciumhypochlorit, da nur dieses mit Säuren Chlor entwickelt; in der Praxis spricht man daher mit Bezug hierauf von wirksamem Chlor des Chlorkalkes und beabsichtigt, damit den Unterschied zwischen dem als Calciumhypochlorit und als Calciumchlorid vorhandenen Chlor auszudrücken. Der Chlorkalk des D. A. B. soll mindestens 25 % wirksames Chlor enthalten.

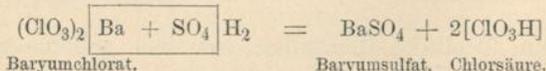
Ueber die Gehaltsbestimmung des Chlorkalkes s. Maassanalyse.

Der Chlorkalk werde an einem trockenen Orte möglichst vor Licht geschützt, aber nicht in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt, da durch freiwillige Zersetzung des Chlorkalkes in geschlossenen Gefässen schon mehrfach Explosionen beobachtet worden sind. Wässrige Auszüge von Chlorkalk sind ohne Erwärmung (wegen Bildung von  $\text{Ca(ClO}_3)_2$ ) zu bereiten und stets filtrirt abzugeben.

Chlorigsäureanhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$  (Kalium chloricum), und Salpetersäure mit reducirenden Substanzen, z. B. Arsenigsäureanhydrid. Es ist ein gelbgrünes Gas mit stark oxydirenden Eigenschaften. In Wasser löst es sich zu:

Chloriger Säure,  $\text{ClO}_2\text{H}$ , auf. Durch Sättigung mit den Alkalien giebt diese Säure Salze, welche Chlorite genannt werden. Beide Verbindungen haben für den Pharmaceuten kein practisches Interesse. Wichtiger ist die

Chlorsäure,  $\text{ClO}_3\text{H}$ , *Acidum chloricum*. Sie wird dargestellt durch Umsetzen einer wässrigen Baryumchloratlösung mit Schwefelsäure.

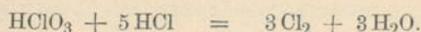


Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine

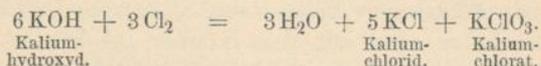
Reihe von Salzen, welche Chlorate heissen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien in der Hitze. (In der Kälte bilden sich die Hypochlorite; s. S. 57.)



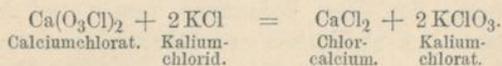
Chlorsäure dient zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt, ohne Salzurückstände zu hinterlassen.



**Kaliumchlorat**,  $\text{KClO}_3$ , *Kalium chloricum*, chlorsaures Kalium, ist das practisch wichtigste Salz der Chlorsäure. Es wurde früher dargestellt durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge.



Das bei dieser Reaction gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Kaliumchlorid bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat krystallisirt aus. — Gegenwärtig stellt die Technik dieses Präparat in der Weise dar, dass durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalkmilch zuerst Calciumchlorat (chlorsaures Calcium) gebildet und dieses mit Kaliumchlorid oder Kaliumcarbonat umgesetzt wird. Aus den Reactionsproducten



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

Das Kaliumchlorat bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Krystalschuppen oder -Tafeln, welche sich in 16 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in 130 Th. Weingeist auflösen. Die wässrige Lösung ist neutral und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure reichliche Mengen Chlor,  $\text{KClO}_3 + 6 \text{ HCl} = 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3 \text{ Cl}_2$ , wobei sie sich grünlichgelb färbt. — Wird ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stib. sulfurat. nigr.) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starkem Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure, im Ueberschuss einer wässrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt, erzeugt einen weissen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch auch durch Silbernitrat<sup>1)</sup> (Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und 0,5 g Zinkfeile sowie 0,5 g Eisenpulver, so darf sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, indem durch den aus Zink + Natronlauge entwickelten Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt wird).

Bei dem Umgehen mit Kaliumchlorat und chlorsauren Salzen überhaupt ist grösste Vorsicht geboten! Diese geben an leicht oxydirbare (bez. brennbare) Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodiren können, sind namentlich: Schwefel und Schwefelverbindungen, Phosphor, Kohle und die meisten organischen Verbindungen, z. B. Cellulose, Zucker, Stärke. Mischungen mit chlorsaurem Kalium sind stets ohne Druckanwendung mit einer Federfahne oder mit den Händen auf Papier zu bewerkstelligen. Das chlorsaure Kalium ist in allen Fällen vorher in kleinen Portionen in einem absolut sauberen Mörser für sich zu pulvern; etwaige Kohle-, Holz- und Papierstückchen sind sorgfältig auszulesen. Vergl. auch unter Schwefel!

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird das chlorsaure Kalium in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlor benutzt. Die grössten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet. Seine Verwerthung für diese Industrien beruht auf seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben und daher die Verbrennung brennbarer Körper lebhaft zu unterhalten. In grösseren Dosen innerlich gegeben, wirkt es unter Bildung von Methämoglobin als Blutgift, daher Vorsicht im Handverkauf!

Ueberchlorsäure,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , Perchlorsäure bietet nur theoretisches Interesse; sie wird durch Zersetzung des Baryumperchlorates mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Kaliumsalz (Kaliumperchlorat  $\text{KClO}_4$ ) entsteht beim Erhitzen von chlorsaurem Kalium, s. Sauerstoff S. 46.

#### Die Säuren des Broms.

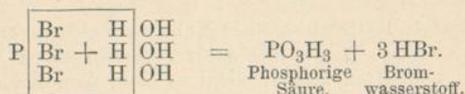
Das Brom bildet nachstehende Säuren:

$\text{BrH}$	Bromwasserstoffsäure.	$\text{BrO}_4\text{H}$	Ueberbromsäure.
$\text{BrO}_3\text{H}$	Bromsäure.		

<sup>1)</sup> Man beachte, dass Silberchlorat  $\text{AgClO}_3$  in Wasser leicht löslich ist, während Silberchlorid  $\text{AgCl}$  den bekannten käsigen Niederschlag bildet.

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

Bromwasserstoffsäure,  $\text{BrH}$ , *Acidum hydrobromicum*. Sie kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Magnesiumbromid  $\text{MgBr}_2$  und Natriumbromid  $\text{NaBr}$  im Meerwasser vor. Die directe Vereinigung von Brom und Wasserstoff gelingt erst bei Rothglühhitze (vergl. Chlorwasserstoff). Dargestellt wird der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Dreifach-Bromphosphor  $\text{PBr}_3$ . In der Praxis wendet man nicht fertig gebildeten  $\text{PBr}_3$  an, sondern lässt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Am bequemsten verfährt man aber in folgender Weise: Man bringt in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt 60 g *Oleum Copaivae* und lässt durch einen Scheidetrichter tropfenweise 20 g Brom zufließen. Es entweicht beim Erwärmen reichlich Bromwasserstoff. Nach dem Erkalten setzt man eine neue Quantität Brom zu und erhält eine weitere Menge  $\text{HBr}$ . Auf diese Weise fährt man fort, bis 150 g Brom verbraucht sind. Die Ausbeute an  $\text{HBr}$  beträgt 142 g.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wässrige Lösung hat das spec. Gewicht 1,78 und enthält 82 %  $\text{BrH}$ . In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er weniger beständig als letztere Verbindung und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, unter Abscheidung von freiem Brom.

*Acidum hydrobromicum*, wässrige Bromwasserstoffsäure. Hierunter versteht man im Handel und in der Therapie eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff mit einem Gehalte von 25 %  $\text{HBr}$ . Spec. Gewicht = 1,209. Unter dem Einfluss von Luft und Licht zersetzt sich die Säure, wobei durch das ausgeschiedene Brom Braunfärbung erfolgt. Daher Aufbewahrung unter Lichtschutz.

*Acidum hydrobromicum Fothergill* ist eine etwa 10 %  $\text{HBr}$  enthaltende wässrige Lösung von Bromwasserstoff. Man erhält sie *ex tempore* durch Eintragen einer Lösung von 10 g Kaliumbromid in 30 g Wasser in eine solche von 12 g Weinsäure in 30 g Wasser. Die von dem ausgeschiedenen Weinstein (Kaliumbitartrat) klar abgegossene Flüssigkeit enthält rund 10 %  $\text{HBr}$ .



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

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

Kaliumbromid, KBr, *Kalium bromatum*, Bromkalium.

Darstellung. In 7 Th. Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht werden 3 Th. Brom oder so viel eingetragen, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält durch diese Operation eine Lösung von Kaliumbromid KBr und Kaliumbromat  $\text{KBrO}_3$ .



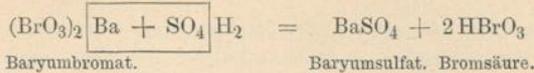
Um das gebildete Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, dampft man zur Trockene, setzt  $\frac{1}{8}$  Th. Kohlepulver (*Carbo pulv.*) hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und lässt krystallisiren.



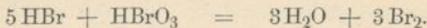
Das Kaliumbromid bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle, welche in 2 Th. Wasser oder in 200 Th. Spiritus löslich sind. Wird die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese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

Prüfung. Eine kleine Menge des Bromkaliums auf einem dünnen Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung der Flamme würde Bromnatrium anzeigen). — Eine kleine zerriebene Probe auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, färbe sich nicht sogleich gelb (Kaliumbromat  $\text{KBrO}_3$ ). — Werden einige Bruchstücke auf ein angefeuchtetes rothes Lackmuspapier gebracht, so darf dieses sich an den Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumcarbonat). — Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Blei, Kupfer) noch durch Baryumnitratlösung (weisser Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung entsteht, wenn bromsaures Kalium zugegen ist  $\text{BrO}_3\text{H} + 5 \text{ HBr} = 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Br}_2$ ) verändert werden. — 5 ccm derselben wässrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsbald mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (würde Jodkalium anzeigen, aus welchem Eisenchlorid Jod in Freiheit setzt). — 20 ccm der nämlichen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Ueber die volumetrische Prüfung s. Maassanalyse.

Bromsäure,  $\text{BrO}_3\text{H}$ , *Acidum bromicum*, ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird durch Zersetzen von Baryumbromat mit Schwefelsäure erhalten.



Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heisse Lösungen der ätzenden Alkalien; vergl. S. 62. Die Salze werden Bromate genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



Mischungen von Salzen der Bromsäure mit denen der Bromwasserstoffsäure wirken nicht auf einander ein, die Lösungen bleiben ungefärbt; setzt man aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure beide Säuren in Freiheit, so bilden sie sofort freies Brom. Auf diesem Umstand beruht die Prüfung der Bromide ( $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) auf einen Gehalt an bromsauren Salzen.

Ueberbromsäure,  $\text{BrO}_4\text{H}$ , hat für Pharmaceuten kein practisches Interesse; es ist auch fraglich, ob sie wirklich existirt.

### Die Säuren des Jods.

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

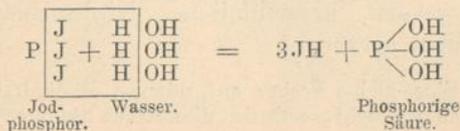
$\text{JH}$  Jodwasserstoffsäure.

$\text{JO}_3\text{H}$  Jodsäure.

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

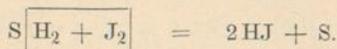
Jodwasserstoffsäure,  $\text{JH}$ , *Acidum hydrojodicum*. Die directe Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor, und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, dass die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt; Chlor 35,5 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,7 schon schwieriger und Jod 126,5 nur unter sehr erschwerten Verhältnissen.

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



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

Eine wässrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendirt enthält.



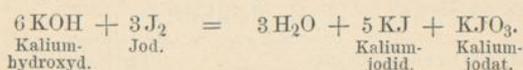
Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung muss destillirt werden.

Am bequemsten erhält man die Jodwasserstoffsäure analog der Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung von Jod auf Copaivaöl. Zu 60 g Öl. Copaiuae werden in Portionen von 20 g allmählig 150,0 Jod eingetragen, im Uebrigen wird ganz wie bei Bromwasserstoff angegeben ist, verfahren. Eine wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure, anfangs farblos, zersetzt sich bald, namentlich im directen Licht, unter Abscheidung von Jod.

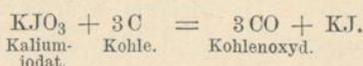
Als einbasische Säure bildet sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt. Das für uns wichtigste ist das Kaliumjodid, KJ = Kalium jodatum.

#### Kaliumjodid, KJ, *Kalium jodatum*, Jodkalium.

Darstellung. In heisse Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht wird so viel Jod eingetragen, dass die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man  $\frac{1}{10}$  vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft zur Trockene, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Der Process verläuft in zwei Phasen: Das Jod löst sich in heisser Kalilauge auf unter Bildung von Kaliumjodid und Kaliumjodat.



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



Das Kaliumjodid bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle von salzig bitterem Geschmack. Es löst sich in 0,75 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wässrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett.  $KJ + Cl = KCl + J$ . Ein Zusatz von Weinsäure im Ueberschuss bringt in der wässrigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

Prüfung. Eine kleine Probe, auf dünnem Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheile dieser von Anfang an eine violette

Färbung (Gelbfärbung zeigt Natriumverbindungen an). — Einige Bruchstücke auf feuchtes rothes Lackmuspapier gebracht, sollen die Berührungsstellen nicht sofort blaviolett färben (Kaliumcarbonat). — Eine 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert, noch, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau gefärbt (würde Cyankalium durch Bildung von Berliner Blau anzeigen; das Cyan könnte aus dem Jod herkommen, s. unter Jod). — Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben (Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Kaliumjodat schliessen lassen,  $HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 3J_2$ ). Das Wasser muss ausgekocht sein, um die Kohlensäure zu beseitigen; die Beobachtung hat sofort zu erfolgen. — 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver, so darf sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, da der durch Erwärmen von Zink und Eisen mit Natronlauge auftretende nasirende Wasserstoff die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reduciren würde). — Werden 0,2 g Jodkalium in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm der volum. Silbernitratlösung versetzt, so darf das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nur so weit getrübt werden, dass es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, dass Jodsilber in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Chlorsilber sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Schwefelsilber  $Ag_2S$  anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zugesetzt, um ihm ein rein weisses Aussehen zu erhalten.

Analog dem Kaliumjodid wird das Natriumjodid,  $NaJ = \text{Natrium jodatum}$ , durch Auflösen von Jod in heisser Natronlauge u. s. w. dargestellt. Das Ammoniumjodid,  $NH_4J = \text{Ammonium jodatum}$ , erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen.

Reactionen auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze: Chlor und Brom machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat giebt einen gelben Niederschlag von  $AgJ$ , welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben einen goldgelben Niederschlag von Bleijodid,  $PbJ_2$ , welcher in viel heissem Wasser löslich ist.

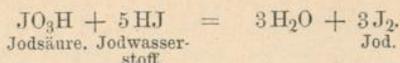
Jodsäure,  $JO_3H$ , *Acidum jodicum*, bildet farblose Tafeln und wird durch Oxydation von Jod mittels rauchender Salpetersäure erhalten. Die Salze werden Jodate genannt, die Alkalisalze bilden sich beim Auflösen von Jod in heissen ätzenden Alkalien (siehe Kaliumjodid).



Wichtig für uns ist das Kaliumjodat, *Kalium jodicum*,  $KJO_3$ ,  
Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl. 5

als Verunreinigung des Jodkaliums. Durch Glühen mit Kohle gehen die Jodate in die Jodide über; s. bei Jodkalium S. 64.

Die freie Jodsäure giebt mit freier Jodwasserstoffsäure freies Jod,



und zwar ist diese Reaction die Erklärung dafür, dass eine jodsaures Kalium enthaltende farblose Jodkaliumlösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich braun färbt, weil die Schwefelsäure eben die Jodsäure sowie die Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzt, und beide dann in der durch die gegebene Formel erläuterten Weise auf einander einwirken.

### Schwefel.

*Sulfur.* S = 32.

Der Schwefel kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundorte sind in Europa Italien, namentlich Sicilien. — Viel häufiger aber wird er in Form von Verbindungen und zwar in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blenden. Die wichtigsten von ihnen sind: Eisenkies  $\text{FeS}_2$ , Bleiglanz  $\text{PbS}$  und Zinkblende  $\text{ZnS}$ . Von den natürlich vorkommenden schwefelsauren Salzen sind hervorzuheben Gips  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Schwerspath  $\text{BaSO}_4$  und Eisenvitriol  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Ausserdem ist der Schwefel ein Bestandtheil vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweisssubstanzen (Eiweiss, Horn, Haare u. s. w.).

Der grösste Theil des verbrauchten Schwefels stammt aus Italien, bezw. Sicilien. Bis vor Kurzem wurde er dort in der Weise gewonnen, dass man den Rohschwefel, welcher früher in den Apotheken als *Sulfur caballinum* oder *griseum* vorrätig war, zu grossen Haufen aufschichtete, diese mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so regulirt, dass nur ein Theil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge in geschmolzenem Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses Verfahren zum Theil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Destillation des Rohschwefels aus eisernen Retorten. —

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

In neuerer Zeit werden übrigens auch in Deutschland erhebliche Mengen von Schwefel theils durch Destillation von Schwefel-erzen, theils aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen.

Der Schwefel tritt in drei allotropischen Modificationen, nämlich als octaëdrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1. Der octaëdrische, auch rhombische oder gewöhnliche Schwefel ist diejenige Modification, in welcher er in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich erhalten beim Krystallisiren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige, gelbe Octaëder und characterisirt sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist ausserdem die beständigeste der drei Modificationen.

**Versuch.** Man löse gepulverten Stangenschwefel in Schwefelkohlenstoff und überlasse die filtrirte Lösung an einem sicheren (!) Orte der freiwilligen Verdunstung.

Der Schwefel schmilzt bei  $114^{\circ}$  C. zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei  $250^{\circ}$  C. lässt sie sich nicht mehr giessen. Ueber  $300^{\circ}$  C. hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei  $440^{\circ}$  C. siedet er und verwandelt sich in orangegelben Schwefeldampf.

2. Der prismatische oder monoklinische Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man eine Quantität Schwefel und lässt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stösst man diese durch und giesst den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkrystallen. (Fig. 7.)

Diese Modification ist wenig beständig. Nach einigen Tagen schon zerfallen die prismatischen Krystalle in ein krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Microscop aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber krystallisirt octaëdrischer Schwefel aus. Es geht daher der prismatische Schwefel freiwillig wieder in octaëdrischen über.

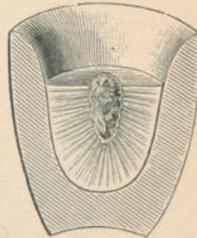
3. Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus, etwa auf  $230^{\circ}$  erhitzt und dann in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modification in gelben durchscheinenden, zähen Massen, die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modification in kleine Krystalle von octaëdrischem Schwefel.

**Versuch.** Man destillirt Schwefel aus einer Retorte A und lässt den abtropfenden geschmolzenen Schwefel in ein mit Wasser gefülltes Becherglas B tropfen. (Fig. 8.)

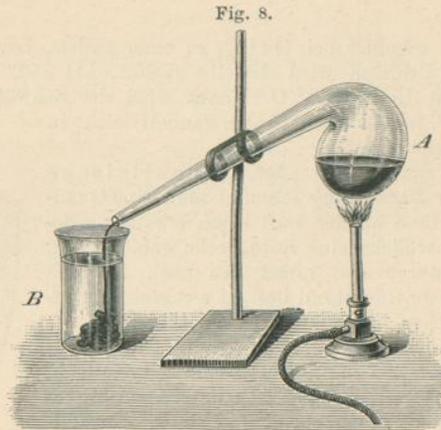
*Sulfur in baculis*, Stangenschwefel, wird durch Ausgiessen des geschmolzenen Blockschwefels in eiserne Formen gewonnen und ist die im Kleinhandel beliebteste Form des Schwefels. Die Grosstechnik verbraucht meist den Blockschwefel.

*Sulfur sublimatum*, Schwefelblumen, Flores Sulfuris,

Fig. 7.



werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein citronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen octaëdrischen Krystallen besteht. Da der sublimirte Schwefel stets auch amorphen Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen in Schwefelkohlenstoff auf. Von weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, dass bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daher einen kleinen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydirt, aus welcher sich dann im weiteren Verlauf Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit chlorsaurem Kalium, z. B. für Feuer-



werkszwecke, benutzt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

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

*Sulfur depuratum*, gereinigter Schwefel, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens bezweckt, dargestellt.

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

Er bildet ein hellgelbes, trocknes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz



bilden, welche dem präcipitirten Schwefel einen nicht zu beseitigenden üblen Geruch ertheilen würden.

Der präcipitirte Schwefel wird nach dem Absetzen gesammelt, mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann, wie unter *Sulfur depurat.* angegeben, getrocknet und aufbewahrt.

Der präcipitirte Schwefel bildet ein äusserst zartes, amorphes, gelblichweisses Pulver, welches in reinem Zustande weder Geruch noch Geschmack besitzt. Bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt nimmt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig löslich.

**Prüfung.** In einem offenen Porzellantiegel erhitzt, soll er ohne Rückstand verbrennen (Calciumverbindungen in Folge mangelhaften Auswaschens). — Nach dem Befeuchten mit Wasser darf er blaues Lackmuspapier nicht röthen (Schwefelsäure in Folge mangelhafter Aufbewahrung, Salzsäure, wenn nicht genügend ausgewaschen wurde). — Wird 1 Th. mit 20 Th. Ammoniakflüssigkeit bei 35—40° digerirt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Gelbfärbung zeigen, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsen, siehe *Sulf. dep.*).

### Schwefel und Wasserstoff.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel zu mehreren Verbindungen, von denen jedoch in freiem Zustande nur eine, der Schwefelwasserstoff,  $\text{SH}_2$ , genauer bekannt ist.

Schwefelwasserstoff,  $\text{SH}_2$ , kommt in vulkanischen Gasen, ferner in einigen natürlichen Quellen, z. B. in den Aachener und Budapester Schwefelquellen, ausserdem in den Darmgasen der Menschen vor. Er bildet sich bei der Fäulniss gewisser schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie Eiweiss, ist daher in faulenden Eiern enthalten, deren üblen Geruch er bedingt.

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



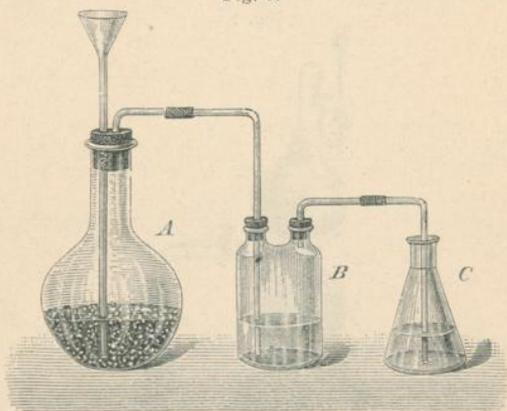
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 9 abgebildet. Der Kolben A wird mit Schwefeleisen in haselnussgrossen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr lässt man die Säure zufließen. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte lebhaft; das entwickelte Gas gelangt in die Waschflasche B und kann entweder als solches aufgefangen oder in die mit Wasser gefüllte Vorlage C geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sogen. constanten

Apparates, welcher stets zur sofortigen Benutzung fertig ist. Nachstehend ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet (Fig. 10).

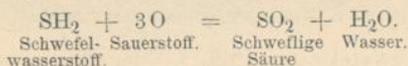
Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals mit einander verbunden; in den Tubus c der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschlifien. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus e mit Schwefeleisen. Giesst man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe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

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern

Fig. 9.



riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.



Bei 15° C. löst 1 Vol. Wasser etwa 3 Vol. Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und dadurch unwirksam:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Eingeathmet wirkt der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, Jemand zum Scherz Schwefelwasserstoffgas riechen bzw. aufathmen zu lassen, da in Folge dessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reductionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure wird in Chromoxyd über-

geführt. Bei den Reductionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. Ferner ist er im wahrsten Sinne des Wortes eine Säure, so dass man ihn nicht unzweckmässig Schwefelwasserstoffsäure nennen könnte. Und zwar ist er eine starke zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die Sulphydrate, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultiren die neutralen Salze oder die Sulfide.

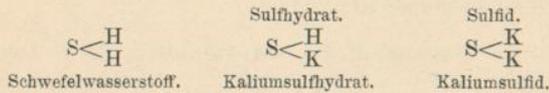
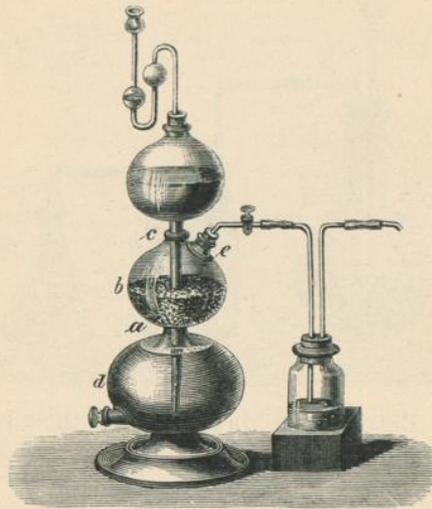
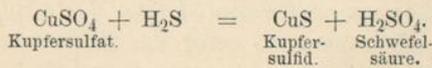


Fig. 10.



Dass der Schwefelwasserstoff in der That eine starke Säure ist, ergibt sich daraus, dass er im Stande ist, die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen mit Metallen zu verdrängen, z. B.



Während nun die Sulfide der Leichtmetalle in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Diese Thatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwerthet worden. Da nun die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich unter einander wiederum gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, so gelingt mit Hülfe des Schwefelwasserstoffes die Tren-

nung, bezw. Erkennung fast aller bekannten Elemente von einander. — Da diese Verhältnisse in dem Abschnitt „Qualitative Analyse“ näher behandelt sind, so genügt es, hier in einer kurzen Uebersicht zu zeigen, wie durch Schwefelwasserstoff sämtliche Metalle in mehrere grosse Gruppen geschieden werden können, deren einzelne Glieder durch später zu erläuternde Reactionen von einander zu trennen sind.

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

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

Calciumsulphhydrat, Ca(SH)<sub>2</sub>, *Calcium sulphydricum*, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Kalkmilch einleitet.



Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandtheil des Böttger'schen Depilatoriums, welches ein Gemenge von Calciumsulphhydrat und Calciumhydrat ist. Es reagirt stark alkalisch und löst Hornsubstanz (Haare) auf.

Ammoniumsulfid, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird. (Leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, so entsteht gleichfalls farbloses Ammoniumsulfhydrat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S + SH<sub>2</sub> = 2(NH<sub>4</sub>.SH). Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählig gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens.

Reaction für Schwefelwasserstoff: Bleipapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

### Polyschwefelwasserstoffe.

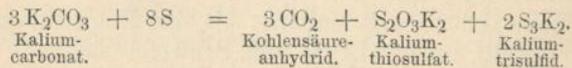
Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen,  $S_2H_2$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

Ammoniumdisulfid,  $(NH_4)_2S_2$ , gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen berechneter Mengen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch blosse Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens vielseitige Anwendung findet.

Kaliumtrisulfid,  $K_2S_3$ , Dreifach-Schwefelkalium, bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Schwefelleber.

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

1 Th. Schwefelblumen werden mit 2 Th. roher, trockner Potasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählig unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse geräth unter Kohlensäureentwicklung in lebhaftes Schäumen und nimmt dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so giesst man die noch heisse Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke in vorher angewärmte Gefässe. Der Process verläuft nach der Gleichung:

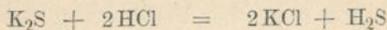


Die Schwefelleber ist also im Wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumcarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren. Wird eine 5procentige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefelabscheidung (Sulf. praec.) reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, welche Kaliumacetat enthält, erzeugt nach dem

Erkalten ein Ueberschuss von Weinsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

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

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



noch freien Schwefel geben.

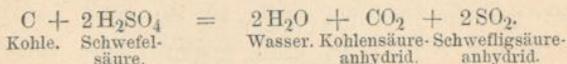
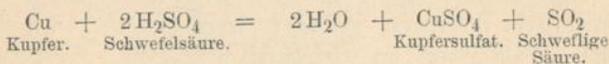


### Säuren des Schwefels.

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

Säuren.	Anhydride.
SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Schweflige Säure.	SO <sub>2</sub> Schwefligsäureanhydrid.
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Schwefelsäure.	SO <sub>3</sub> Schwefelsäureanhydrid.
S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Pyroschwefelsäure.	—
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Thioschwefelsäure.	—

Schwefeldioxyd, SO<sub>2</sub>, Schwefligsäureanhydrid, wird in der Grosstechnik durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, z. B. Eisenkies oder Zinkblende, an der Luft erhalten:  $S + O_2 = SO_2$ . Kleine Mengen stellt man zweckmässig durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber oder Kohle in dem für Chlorgas skizzirten Apparat dar:

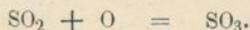


Es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO<sub>2</sub>.) Bei — 15° C. unter normalem Druck (760 mm), oder bei 2 Atmosphären Druck und normaler Temperatur (15° C.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmässig dargestellt wird. Dieselbe verdampft schon oberhalb — 15° C. und entzieht dabei ihrer Umgebung eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem

Grunde wird die flüssige schweflige Säure für sich, oder mit flüssiger Kohlensäure gemischt, zur Fabrikation von Kunsteis, bezw. zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegentheil, brennende Körper verlöschen in diesem Gase. Man versucht aus diesem Grunde bisweilen Kaminbrände dadurch zu ersticken, dass man in den unteren Theilen des in Brand gerathenen Kamines, im Keller, kleine Mengen Schwefel entzündet. Auch die Athmung vermag es nicht zu unterhalten, wirkt daher auf kleine Thiere als Gift, ebenso tödtet die wässerige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen und auch höhere Thiere (Schwefeln von Weinfässern, Tödtten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer). Auf die meisten organischen und namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein, indem es dieselben reducirt. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benutzung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose, in der Strohhutfabrikation, zum Bleichen der Schwämme u. s. w.

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



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



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

Andererseits aber kann die schweflige Säure durch kräftigere Reductionsmittel ihrerseits reducirt werden; so wird sie durch nascirenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt. Da der letztere manche Reaction stört, so empfiehlt es sich bisweilen (cf. Prüfung der Salzsäure), etwa gegenwärtige schweflige Säure vorher, z. B. durch Jod, zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Schweflige Säure,  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , *Acidum sulfurosum*. Dieses dem Schwefeldioxyd entsprechende Hydrat ist in freiem Zustande nicht bekannt. Man vermuthet zwar, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd das Hydrat enthält, beim



Erwärmen der Lösung aber wird sofort wieder das Anhydrid  $\text{SO}_2$  frei. — Dagegen sind zahlreiche Salze bekannt, welche sich von dieser Säure ableiten.

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



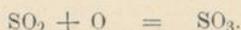
Versucht man aber, aus den Salzen durch Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



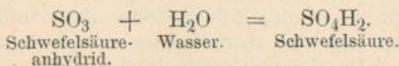
Man kann daher an Stelle des Schwefligsäureanhydrides in den meisten Fällen schweflige Salze in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure benutzen.

Reactionen. Kaliumpermanganat wird entfärbt. — Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reducirt. — Jodlösung wird entfärbt. In den Reactionsflüssigkeiten kann nach diesen Vorgängen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$ , Schwefelsäureanhydrid, wird im Grossen dargestellt durch directe Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und O, indem man Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten platinirten Asbest leitet.



Kleine Mengen gewinnt man zweckmässig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefelsäureanhydrid entweicht gasförmig und wird in einer Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige, weisse, sehr hygroskopische Massen, welche in trockenem Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind. In Wasser lösen sie sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefelsäure auf, die wässrige Lösung röthet daher blauen Lackmusfarbstoff.

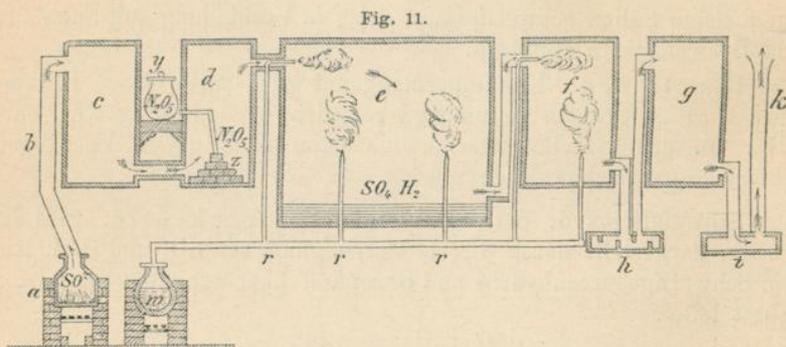


Für Pharmaceuten bietet das reine Schwefeltrioxyd, welches jetzt leicht zu haben ist, ein bequemes Mittel, um zu leicht gewordene Schwefelsäure mühelos auf das richtige spec. Gewicht zu bringen.

Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Acidum sulfuricum, kommt in freiem Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in grosser Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre* enthalten.

Letzterer, ein Fluss in Südamerika, soll täglich 37,600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen.

Ihre Darstellung geschah früher ausschliesslich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird sie nach dem sogenannten Bleikammerprocess durch Oxydation von Schwefligsäure-Anhydrid gewonnen. Durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von schwefelhaltigen Mineralien, z. B. Eisenkies (Pyrit), Zinkblende, wird Schwefligsäureanhydrid erhalten und dieses in den Bleikammern, d. h. grossen mit Bleiplatten ausgekleideten Räumen, durch Einwirkung von Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt. Der in den Bleikammern vorgehende chemische Process ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt, er kann aber schematisch wie obenstehend erläutert werden. Dabei darf nicht



ausser Acht gelassen werden, dass die folgende Erklärung eine rein schematische ist, dass namentlich neuere Etablissements viel complicirtere Einrichtungen besitzen, die allerdings sämmtlich auf das gleiche Princip basirt sind.

In dem Ofen a werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das gebildete Schwefligsäureanhydrid gelangt durch den Abzugskanal b in die erste Bleikammer c, in welcher es sich mit atmosphärischer Luft mischt und dann nach der zweiten Bleikammer d überströmt. An dem Boden derselben befinden sich mehrere terrassenförmige Gestelle aus Steingut z, auf welche man aus dem Gefässe y in dünnem Strahle Salpetersäure aufliessen lässt. Die letztere vertheilt sich auf den Terrassen auf eine möglichst grosse Oberfläche und bietet dem einströmenden Schwefligsäureanhydrid eine möglichst grosse Berührungsfläche dar. Schon hier wird ein Theil des Schwefligsäureanhydrids auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureoxyd oxydirt, der übrige Theil strömt, mit den niederen Oxyden des Stickstoffs gemengt, in die grosse Bleikammer e. In diese wird durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasserdampf, der in dem Kessel w entwickelt wird, eingeblasen. Hier wird der Oxydationsprocess des Schwefligsäureanhydrids der Hauptsache nach zu Ende geführt. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid wird von dem daselbst befindlichen Wasser und Wasserdampf be-

gerig aufgenommen; auf dem Boden der Kammer sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure, die sog. „Kammersäure“, an. In den nun noch folgenden Kammern f und g und den Räumen h und i werden die etwa noch entweichenden Säuredämpfe condensirt. Der nicht verbrauchte Stickstoff der Luft wird, nachdem er zur Entfernung ihm noch beigemischter saurer Oxyde des Stickstoffs eine feuchte Coksschicht passirt hat, durch den Schornstein k ins Freie abgeleitet.

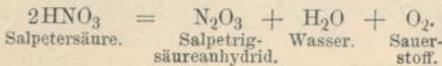
### Erklärung der Schwefelsäurebildung.

1. Nach den älteren Ansichten erfolgt der Vorgang der Bildung der Schwefelsäure einfach in der Weise, dass das in die Bleikammern eintretende Schwefligsäuregas  $\text{SO}_2$  auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  oxydirt wird, welches sich mit dem vorhandenen Wasserdampf zu Schwefelsäure  $\text{SO}_4\text{H}_2$  verbindet

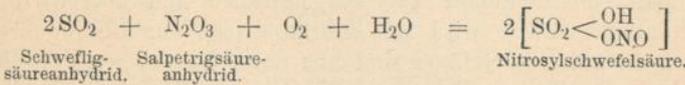


Die Salpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_5$  selbst wird dabei zu niederen Oxyden des Stickstoffs reducirt: Stickstoffdioxid  $\text{N}_2\text{O}_4$ , Salpetrigsäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_3$  und Stickoxyd  $\text{N}_2\text{O}$ . Diese nehmen den in die Kammern eingeblasenen Luftsauerstoff begierig auf und oxydiren sich wieder zu Salpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welche nun wieder oxydirend wirken kann. Hierdurch wird der Betrieb continuirlich, und theoretisch könnte die nämliche Menge Salpetersäure unbegrenzte Mengen Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überführen. In der Praxis ist eine Ergänzung der Salpetersäure nothwendig, weil kleine Mengen von wirksamen Stickstoffoxyden durch den Kamin k entweichen und schliesslich deshalb, weil kleine Mengen von Salpetersäure auch bis zu Stickoxydul  $\text{N}_2\text{O}$  reducirt werden, welches sich mit Sauerstoff nicht mehr höher oxydirt.

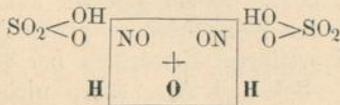
2. Nach der neueren Ansicht von Lunge sind die Vorgänge in den Bleikammern bei weitem complicirter: Nach L. ist das Hauptagens in den Bleikammern das Salpetrigsäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_3$  (die nitrose Säure). Dieses entsteht aus der Salpetersäure nach folgender Gleichung:



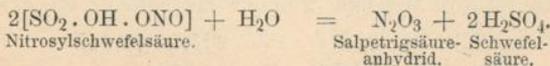
Wirkt Salpetrigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasserdampf auf Schwefligsäuregas ein, so entsteht zunächst Nitrosylschwefelsäure (die sog. Bleikammerkrystalle)  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$ .



Die gebildete Nitrosylschwefelsäure aber zerfällt durch weitere Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Salpetrigsäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_3$ .



Zusammengezogen würde also die Gleichung lauten:





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

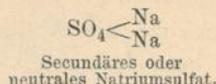
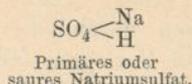
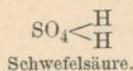
Die reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit, ihr spec. Gewicht sei = 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98% an  $H_2SO_4$  entspricht. Nach dem Verdünnen mit Wasser giebt sie mit Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von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

Mit Wasser und Alkohol lässt sie sich in jedem Verhältniss klar mischen; dabei aber lässt sich starke Erwärmung und Contraction der Gemische beobachten, d. h. 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser geben weniger als 100 Vol. verdünnte Schwefelsäure. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist die Säure stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugiessen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure giessen wollen. In diesem Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über  $100^\circ$  steigern und das alsdann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Ueberhaupt hat die Schwefelsäure grosse Neigung, Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an, — sie ist hygroskopisch — und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefässen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure zwar an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure aber nimmt stetig ab, ihr spec. Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften benutzt man die concentrirte Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m., aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsiccatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockne Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Cellulose, Kork, Stärke von Schwefelsäure verkohlt.

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

beider H-Atome resultiren die secundären oder neutralen Sulfate.

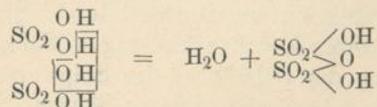


**Prüfung.** Die mit dem 5fachen Vol. Spiritus vorsichtig (s. vorher) verdünnte Säure darf auch nach längerer Zeit keine Trübung zeigen (Bleisulfat, welches in conc. Schwefelsäure etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich ist). — Werden zu einer Mischung von 10 ccm Schwefelsäure mit 50 ccm Wasser 3—4 Tropfen der volum. Kaliumpermanganatlösung gegeben, so darf nicht sofort Entfärbung eintreten (schweflige Säure, salpetrige Säure). — Nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Vol. Wasser darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, gelber Niederschlag = Arsen), noch durch Silbernitrat (weisser Niederschlag = Chlor) verändert werden. — Wird auf 2 ccm conc. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung vorsichtig geschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine dunkle Zone bilden (Salpetersäure). — Auf Arsenverbindungen speciell ist zu prüfen, indem man 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheil Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung eingiesst. Es darf innerhalb 1 Stunde Braunfärbung durch fein vertheiltes metallisches Arsen nicht eingetreten sein. — Mit Ausnahme der Prüfung auf Salpetersäure sind alle Prüfungen mit der gehörig verdünnten Schwefelsäure anzustellen.

**Reactionen.** Die Schwefelsäure giebt mit Baryumsalzlösungen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat  $\text{BaSO}_4$ ; mit Bleisalzen giebt sie einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat  $\text{PbSO}_4$ , welcher in basisch weinsaurem Ammon leicht löslich ist.

*Acidum sulfuricum crudum* ist die englische Schwefelsäure des Handels. Ursprünglich farblos, nimmt sie durch Hineinfallen von Staub, Holzstückchen, Kork oder Stroh sehr bald etwas dunkle Färbung an. Ihr spec. Gewicht betrage nicht weniger als 1,830, entsprechend einem Gehalte von mindestens 91%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sie ist in der Regel durch Bleisulfat, Arsen, Oxyde des Stickstoffs und durch Chlor verunreinigt. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat als weisser Niederschlag ab.

**Pyroschwefelsäure,  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , Di-Schwefelsäure.** Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, dass 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen.



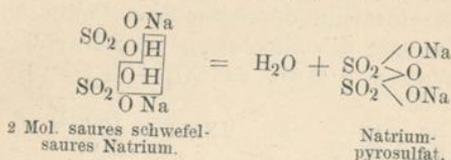
Pyroschwefelsäure.

Es erscheint demnach diese Säure als eine Verbindung von 1 Mol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit 1 Mol.  $\text{SO}_3$ . Unterstützt wird diese Anschauung durch die gegenwärtige Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure.

Man erhält sie nämlich durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  in Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



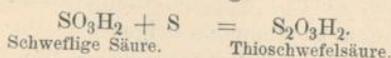
Sie bildet farblose Krystalle, welche bei  $35^\circ$  zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die pyroschwefelsauren Salze können leicht durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze erhalten werden.



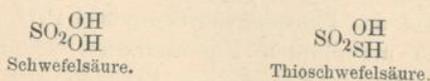
Für den Pharmaceuten ist diese Säure insofern von Interesse, als sie den Hauptbestandtheil des *Acidum sulfuricum fumans*, der Nordhäuser Schwefelsäure, bildet. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von Eisenvitriol erhalten, wobei der sogenannte Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, die Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd zurückblieb.

Die Hauptmenge der rauchenden Schwefelsäure wird gebraucht zum Auflösen des Indigo (so behandelter löslicher Indigo heisst Indigocarmin). Verhältnissmässig grosse Mengen werden auch in der Theerfarbenindustrie und zur Bereitung von Schuhwiche verbraucht. — In ihren chemischen Eigenschaften ist sie der Schwefelsäure fast gleich, nur wirkt sie etwas kräftiger. Durch chemische Reactionen sind beide Säuren von einander kaum zu unterscheiden.

Thioschwefelsäure,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , unterschweflige Säure, *Acid. subsulfurosum* oder *thiosulfuricum*. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, dass man annahm, es sei in 1 Mol.  $\text{SO}_3\text{H}_2$  1 Atom Schwefel eingetreten:

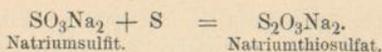


Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise ab, dass man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt.

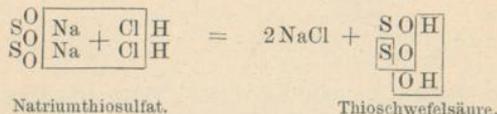


Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure (s. unten), für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden.

Die unterschweflige Säure ist in freiem Zustande noch nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl characterisirte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie unterschweflige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefligsäureanhydrid und Wasser,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ .



Es unterscheiden sich daher die unterschwefligsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, dass bei Behandlung der letzteren mit Säuren nur Schwefligsäureanhydrid sich bildet, während die ersteren bei der Behandlung mit Säuren neben Schwefligsäureanhydrid noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , welches unter dem Abschnitt „Natrium“ näher behandelt ist.

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

## Die Stickstoffgruppe.

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

Die Elemente der Stickstoffgruppe zeigen einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Die Anfangsglieder dieser Gruppe, Stickstoff und Phosphor, besitzen noch durchaus metalloiden Character: Ihre Oxyde haben saure Eigenschaften, wie das Salpetersäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  und das Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$  beweisen. Beim Arsen treten die metalloiden Eigenschaften schon etwas in den Hintergrund, die Oxyde des Arsens besitzen nur schwach sauren Character und das Antimon als Endglied dieser Reihe weist schon ganz deutlich metallische Eigenschaften auf. Es zeigen sich dieselben darin, dass das Antimon selbst physikalisch durchaus metall-

artig ist und dass seine Oxyde viel mehr den Character von Basen als von Säuren haben.

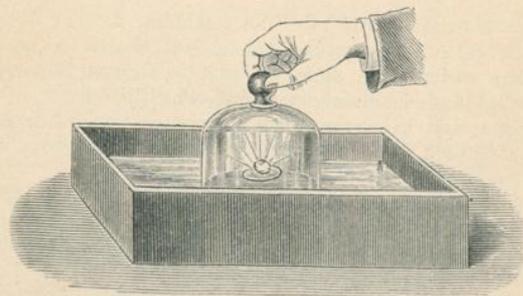
Bezüglich der Werthigkeit der Glieder dieser Gruppe muss hervorgehoben werden, dass sie sämmtlich in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen drei- und fünfwerthig, in den Sauerstoffverbindungen dagegen in der Regel fünfwerthig fungiren.

### Stickstoff.

*Nitrogenium.* N = 14.

Der Stickstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In freiem Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff ist. Ausserdem kommt er im gebundenen Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrig-

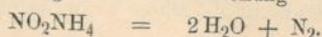
Fig. 12.



saurer Salze, er bildet endlich einen Bestandtheil vieler organischer Verbindungen, z. B. der Eiweisssubstanzen (Fleisch), der Harnsäure und des Harnstoffes.

Dargestellt kann der Stickstoff werden aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellschälchen (Fig. 12) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke darüber. Der Phosphor verbindet sich (verbrennt) mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid  $P_2O_5$ , welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Das vorher vorhanden gewesene Volum der Luft wird dabei auf etwa  $\frac{1}{5}$  verringert. — Aehnlich wie Phosphor wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sauerstoffentziehend Schwefelleber, Pyrogallussäure, Manganoxydulsalze und Eisenoxydulsalze. — Zur Darstellung grösserer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspähe. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd,  $CuO$ , während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammon. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Im Jahre 1877 wurde er von *Pictet* und *Cailletet* zu einer quecksilberähnlichen Flüssigkeit verdichtet. Sein spec. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,9713. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,256 g. Er unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Thiere ersticken. Aus diesem Grunde heisst der Stickstoff in der französischen Sprache auch *Azot* ( $\alpha$  privat. und ζῶω lebe). Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenten Körper, indem er sich mit nur wenigen Körpern direct, mit dem Sauerstoff beispielsweise nur unter dem Einflusse der electrischen Entladung verbindet.

### Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashülle, welche die Erde umgiebt, ist im Wesentlichen ein Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Ausserdem enthält sie stets wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84%) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04%), ferner Spuren von kohlen-saurem und salpetrigsaurem Ammon, Ozon. Ausserdem feste Bestandtheile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Microorganismen (Bakterien etc.).

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

Da das spec. Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit einem Quadratcentimeter als Grundfläche genau 76 cem Quecksilber enthält, welche 1033,3 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf einen Quadratcentimeter Fläche = 1033,3 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, ein Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf circa 10 Meilen geschätzt worden.

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

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Prozesse, diejenigen der Athmung, Verbrennung, der Oxydationen, der Verwesung, sind auf das Engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandtheilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine active Betheiligung an diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Aehnlich, wie etwa in der Pharmacie stark wirkende Mittel, Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den thierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so regulirt in der Atmosphäre der Stickstoff die Thätigkeit des Sauerstoffs. Bestände die Luft aus reinem Sauerstoff, so würde der Lebensprocess ungemein schnell verlaufen, ein einmal vorhandenes Feuer würde nur bei Mangel an Nahrung erlöschen. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff Jahr aus Jahr ein der Luft durch die eben genannten Prozesse entzogen werden, so sollte man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht, aber stetig, vermindern müsse, dass vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des thierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind und welche in ihrer Gesammtheit kaum ein Volumprocent ausmachen, ist die Zusammensetzung der Luft, soweit sich das feststellen lässt, eine durchaus constante, im Durchschnitt die nachstehende:

Stickstoff	76,87	Gewichtstheile oder	79,07	Volumen,
Sauerstoff	23,13	"	20,93	"
100,00		Gewichtstheile oder		100,00
				Volumen.

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

Der thierische Organismus athmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und athmet Stickstoff und Kohlensäureanhydrid ( $\text{CO}_2$ ) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hilfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfaser und vieler anderer verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum grössten Theile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Auf diese Weise wird also eine Luft, welche durch Athmung, Verbrennungsprocesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgeben, wird von den thierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlensäure, welche die Thiere ausgeathmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Und mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der Ernährung dem thierischen Organismus einverleibt.

Von der guten Beschaffenheit der zum Athmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,1% Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste zulässige angesehen. Darüber hinaus muss die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4% gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oft-

malige Erneuerung der Luft durch Lüftung von Fenstern und Thüren oder durch geeignete Ventilationsvorrichtungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmässige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

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

### Stickstoff und Wasserstoff.

#### Ammoniak.

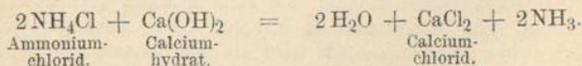


Das Ammoniak kommt als Ammoniumnitrat und Ammoniumcarbonat, jedoch nur in geringen Mengen, in der Luft vor. Die directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittelst der electricischen Entladung.

Grosse Mengen von Ammoniakverbindungen jedoch bilden sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. So wurde bis in das vorige Jahrhundert hinein die Hauptmenge des wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aus Egypten bezogen, wo er aus Kameelmist gewonnen wurde. In Egypten dient der getrocknete Kameelmist als Brennmaterial; in dem beim Verbrennen desselben sich bildenden Russ ist der Salmiak enthalten und kann durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Heute werden die Ammoniakverbindungen fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Der Name Salmiak stammt her von dem Worte *Sal armeniacum*, aus dem dann durch Corruption *Sal ammoniacum* geworden ist.

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydrat, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, auf Ammoniaksalze.

Man bringt in einen gläsernen Kolben a — bei grösseren Mengen benutzt man vortheilhaft einen Papin'schen Topf — 5 Th. gepulvertes Chlorammonium (Salmiak), fügt 7 Th. zu Pulver gelöschten Kalk und durch das Trichterrohr c etwa 10 Th. Wasser hinzu, rührt gut durcheinander und wärmt den überall gut schliessenden Apparat langsam an. Das sich entwickelnde Ammoniakgas gelangt durch das Rohr d in die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche f und entweicht durch das Ableitungsrohr i, worauf es entweder als solches aufgefangen oder in ein Gefäss mit Wasser geleitet werden kann. (Fig. 13.) — Die Bildung des Ammoniakgases erfolgt nach der Gleichung

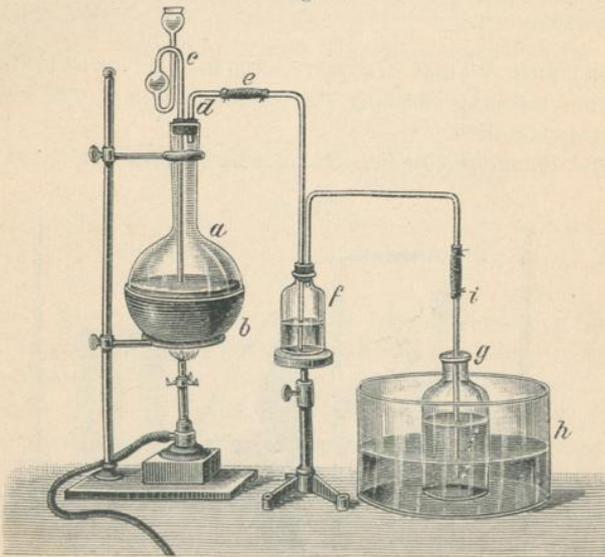


Soll es aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen; auch kann man es, da es leichter als atmosphärische Luft

ist, in eine mit der Oeffnung nach unten gerichtete Flasche einleiten (Fig. 14). In Kolben A wird das Ammoniak entwickelt, hierauf im Thurm B durch Aetzkalk getrocknet und in Flasche C aufgefangen. Getrocknet wird das Ammoniak durch Ueberleiten über gebrannten Kalk. Chlorcalcium lässt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigenthümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,591. Durch Abkühlung und Druck verdichtet es sich zu flüssigem Ammoniak. Dieses absorbirt beim

Fig. 13.



Verdampfen eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte und dient daher bei der Carré'schen Eismaschine zur künstlichen Erzeugung von Eis.

In Wasser ist das Ammoniak ausserordentlich leicht löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° C. und 760 mm Druck 1050 Vol. Ammoniakgas. Das spec. Gewicht einer wässrigen Ammoniaklösung nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

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

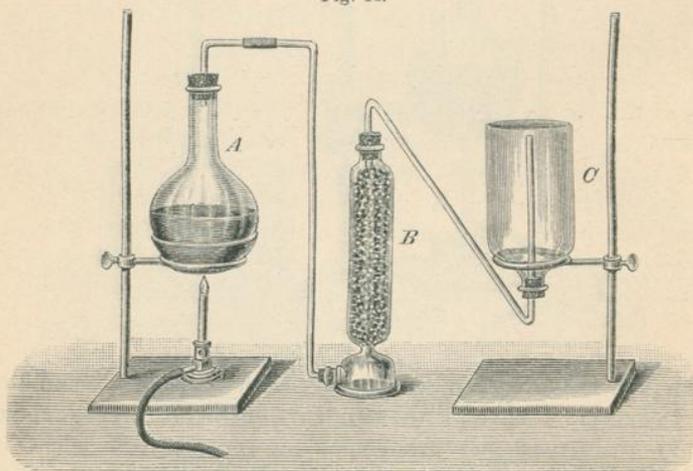
Das in der Grossindustrie gewonnene Ammoniak entstammt zur Zeit fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4% Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der grossen Ausdehnung dieser Industrie doch vollkommen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

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

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

*Liquor Ammonii caustici*, Salmiakgeist, Ammoniakflüssig-

Fig. 14.



keit  $\text{NH}_3 + x \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destillirtes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, ohne Rückstand zu verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Ihr spec. Gewicht sei = 0,960. Bei Annäherung von Salzsäure bilde sie dicke weisse Nebel von Ammoniumchlorid. Sie enthalte 10% gasförmiges Ammoniak gelöst (s. Tabelle).

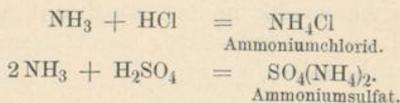
Prüfung. Mit vier Raumtheilen Kalkwasser gemischt, entstehe keine Trübung (von Ammoniumcarbonat herrührend). Nach dem Verdünnen mit zwei Raumtheilen Wasser entstehe weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Ammoniumoxalat ein Niederschlag (Calciumverbindungen).

— Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringe weder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Zink, von dem Destillationsapparat herrührend), noch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure Silbernitrat eine Trübung hervor (Chlor). — Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und die Lösung zur Trockne verdampft, so soll der hinterbleibende Rückstand farblos (Färbung könnte von brenzlichen Producten, z. B. Anilinbasen, herrühren) und in der Hitze flüchtig sein.

Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii Dzondii* war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell.

In chemischer Hinsicht ist das Ammoniak eine starke Base, welche mit allen Säuren Salze bildet. Die letzteren, welche unter den Metallen besonders abgehandelt werden sollen, entstehen durch einfache Addition von  $\text{NH}_3$  zu den Säuren in nachstehend skizzirter Weise:



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

Reactionen. Freies Ammoniak bläut feuchtes rothes Lackmuspapier und bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weisse Nebel von Ammoniumchlorid. — Es giebt mit *Nessler'schem* Reagens <sup>1)</sup> selbst in sehr starker Verdünnung einen gelbrothen Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaction (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Hydroxylamin  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Diese Verbindung kann aufgefasst werden als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist:



Das freie Hydroxylamin selbst ist nicht bekannt. Die Salze entstehen durch Reduction von Salpetersäureäthyläther mittels Zinn und Salzsäure. Die practische Gewinnung erfolgt zur Zeit durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Salpetrigsäureanhydrid. Das Hydroxylamin ist eine starke Base; die Salzbildung erfolgt wie beim

<sup>1)</sup> *Nessler'sches* Reagens ist eine Auflösung von rothem Quecksilberjodid (*Hydrarg. bijodat. rubr.*) in Jodkalium, welcher ein gleiches Volumen starker Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist.

Ammoniak durch directe Addition des Hydroxylamins zu den betreffenden Säuren.

**Hydroxylaminchlorhydrat**, *Hydroxylaminum hydrochloricum*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Farblose, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften: sie fällt aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen die betreffenden Metalle, entfärbt Kaliumpermanganat und reducirt *Fehling'sche* Lösung. Wird als Antisepticum bei Hautkrankheiten angewendet. Giftig; vorsichtig aufzubewahren!

### Stickstoff und die Halogene.

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

**Chlorstickstoff**,  $\text{NCl}_3$ , scheidet sich in Form öligler Tropfen aus, wenn Chlorgas im Ueberschuss in wässriges Ammoniak geleitet wird. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste, welchen die Chemie überhaupt kennt, da er sich bei der leisesten Berührung, oft schon beim blossen Stehen, ohne jede äussere Veranlassung, unter furchtbaren Explosionen zersetzt.

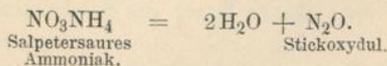
**Jodstickstoff**,  $\text{NJ}_3$ , entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, oder beim Vermischen von alkoholischer Jodlösung (*Tinct. Jodi*) mit Ammoniak. Er bildet ein braunes Pulver, welches in feuchtem Zustande ziemlich ungefährlich ist; sobald es aber getrocknet ist, explodirt es bei der leisesten Berührung mit heftigem Knall.

### Die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

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

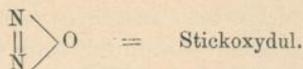
Oxyde.	Säurehydrate.
$\text{N}_2\text{O}$ Stickoxydul.	—
$\text{N}_2\text{O}_2$ Stickoxyd <sup>1)</sup> .	—
$\text{N}_2\text{O}_3$ Salpetrigsäureanhydrid.	$\text{NO}_2\text{H}$ Salpetrige Säure.
$\text{N}_2\text{O}_4$ Untersalpetersäureanhydrid.	—
$\text{N}_2\text{O}_5$ Salpetersäureanhydrid.	$\text{NO}_3\text{H}$ Salpetersäure.

Stickoxydul,  $\text{N}_2\text{O}$ , Nitro-Oxygengas, Lachgas, Lustgas, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.



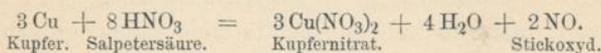
<sup>1)</sup> Die Formel für das Stickoxyd ist hier verdoppelt, um die Reihe der Stickoxyde dem Gedächtniss leichter einzuprägen.

Die Constitution dieser Verbindung erklären wir uns in nachstehender Weise:



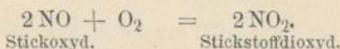
Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches die Verbrennung ebenso energisch unterhält wie reiner Sauerstoff: Ein nur glimmender Holzspahn verbrennt in diesem Gase mit leuchtender Flamme u. s. w. Eingeathmet bewirkt dieses Gas einen rauschähnlichen Zustand, im weiteren Verlauf Bewusstlosigkeit; es dient daher unter dem Namen „Lachgas“ als Anästheticum bei kleineren Operationen, z. B. beim Ausziehen von Zähnen. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt, ist es beständig und giebt keine höhere Oxydationsstufe.

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



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

Mit Sauerstoff gemischt, nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO<sub>2</sub>.



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

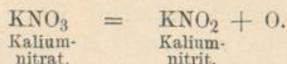
Hervorzuheben ist noch, dass die Constitution des Stickoxydes N=O durch die angenommene Werthigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,



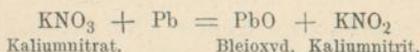
und dass man diesen Körper daher zu den sogenannten ungesättigten, d. h. vorläufig nicht zu erklärenden Verbindungen zu rechnen pflegt.

Stickstofftrioxyd, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Salpetrigsäureanhydrid, wird erhalten durch Reduction der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydirbaren Substanzen, wie Arsenrioxyd As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten lässt. In Wasser löst sich das Gas ohne Färbung auf; die wässrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

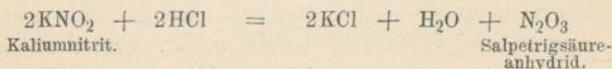
Salpetrige Säure,  $\text{NO}_2\text{H}$ , Acid. nitrosum. Dieselbe existirt als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohl-characterisirte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden Nitrite genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das Kaliumnitrit durch Glühen des Kaliumnitrates.



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

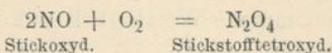


Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuschneiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.

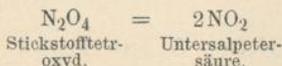


Reactionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydirend und reducirend. Als Oxydationsmittel macht sie aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkelösung blau. Als Reducionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des Kaliumpermanganates und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im Allgemeinen erst beim Erwärmen).

Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , bildet sich durch Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



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



Dieses Stickstoffdioxyd ist derjenige Körper, welchen wir bei den meisten Oxydationsprocessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittelst Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben Stickstoffdioxyd noch Salpetrigsäure-



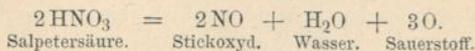


verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Wird die mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnte Salpetersäure mit Chloroform ausgeschüttelt, so darf dieses sich nicht violett färben, auch nicht, wenn man ein in die Säureschicht hineinragendes Stückchen Zink zufügt. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, nascirenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure in Jodwasserstoff überführen soll.  $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ .) — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berliner Blau = Eisen). Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

*Acidum nitricum fumans*, rothe rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destillirt man ein Gemisch von 2 Mol. Natriumnitrat mit 1 Mol. Schwefelsäure (vergl. S. 95). Da unter diesen Umständen die Reaction erst bei viel höherer Temperatur, 200—300°, verläuft, so findet erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85—90%  $\text{HNO}_3$ , ausserdem Wasser und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure  $\text{NO}_2$ ) enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrothe Dämpfe ausstösst. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medicinisch nur in höchst seltenen Fällen äusserliche Anwendung als Aetzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie bisweilen zum Oxydiren benutzt. In der Technik dient sie namentlich zum Aetzen von Metallen und zur Darstellung verschiedener Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äusserst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich in der That wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der rothen rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselguhr-Verpackung zugelassen.

**Prüfung.** Ihr spec. Gewicht betrage 1,45—1,50. In der Wärme sei die Säure völlig flüchtig.

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



In Folge ihrer oxydirenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

*Aqua regis*, *Acidum chloro-nitrosus*, Königswasser, ist eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon

erhalten, dass sie den König der Metalle, das Gold, aufzulösen im Stande ist. Ihre chemische Wirkung beruht auf der Bildung von Chlor. Das Königswasser wird bisweilen zu äusserlicher Anwendung — als Zusatz zu Fussbädern — verordnet. Vergl. S. 28.

Reactionen auf Salpetersäure. Sie entfärbt Indigolösung in der Hitze. — Sie färbt Morphium- und Brucinsalze roth. — Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird schon durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure blau gefärbt. — Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung (*Ferrum sulfuricum*) und schichtet hierauf eine Salpetersäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit, so entsteht an der Berührungszone ein rothbrauner Ring.

### Phosphor.

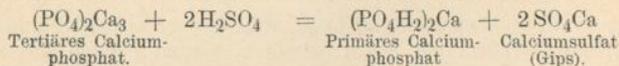
*Phosphorus.* P = 31.

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

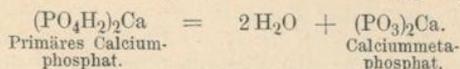
Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von dem Hamburger Alchemisten *Brand* durch Destillation von eingedampftem Urin erhalten; im Jahre 1769 lehrte *Scheele* in Schweden seine Darstellung aus Knochen. Den Namen Phosphor erhielt der neue Körper von seiner Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten.

Auch gegenwärtig noch erfolgt die Darstellung des Phosphors aus den Knochen in nachstehend skizzirter Weise:

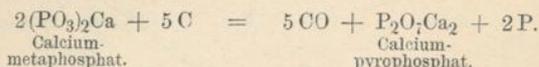
Die Knochen werden, um das Fett aus ihnen zu gewinnen, zunächst mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahirt, hierauf werden sie, um die Leimsubstanzen zu gewinnen, mit Wasser gekocht, alsdann in Flammöfen weiss gebrannt. Die so erhaltene „Knochenasche“ besteht der Hauptsache nach aus tertiärem Calciumphosphat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



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



Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten aus feuerfestem Thon bei Weissglühhitze destillirt. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reducirt, welcher überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$  zurück.



Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepresst und in Stangenform gebracht. Er kommt in den Handel als:

Gelber Phosphor, meist in zugelötheten Blechbüchsen. Derselbe ist ein wachsglänzender, durchscheinender Körper, von weisslicher oder gelblichweisser Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist er wachweich und lässt sich bequem schneiden, bei niedriger Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei  $44^\circ\text{C}$ . und siedet bei  $290^\circ$ . Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen röthlichen Schicht, die wahrscheinlich aus amorphem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor bei niedriger Temperatur langsam zu phosphoriger Säure  $\text{PO}_3\text{H}_3$ : er zerfliesst. Dabei entwickelt er einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch und leuchtet im Dunkeln. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die umgebende Luft ozonisirt ist. — Auf etwa  $60^\circ\text{C}$ . an der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet. (*Mitscherlich'scher* Phosphornachweis.) Fig. 16.

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

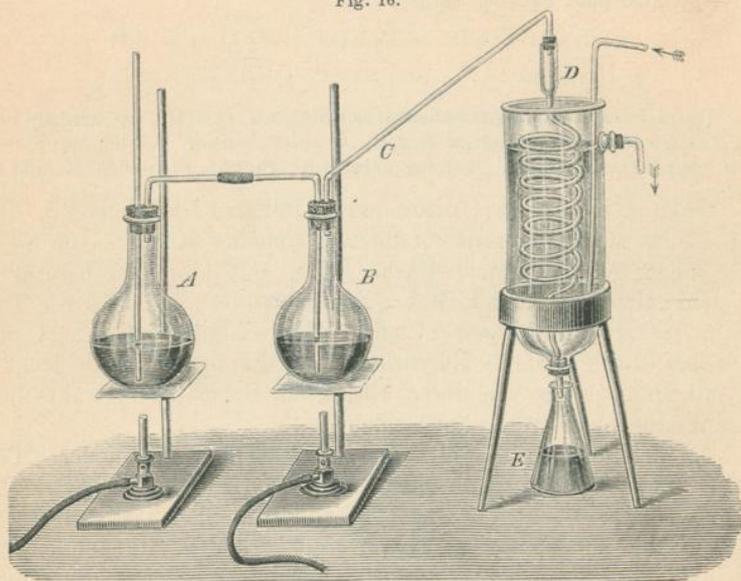
Neben seiner medicinischen Anwendung wird er benutzt zur Bereitung von Gift für Mäuse und Ratten, zur Darstellung von Zündhölzern, als Zusatz zu Bronzelegirungen, um diesen besondere Härte zu verleihen (Phosphorbronze).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird gegenwärtig innerlich verharztes Terpentinöl gegeben. Bei Phosphorbrandwunden wird

Höllensteinlösung applicirt. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Zum Nachweis von gelbem Phosphor bringt man nach Mitscherlich die Substanz mit Wasser in den Kolben B, säuert deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an und leitet durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf, welcher in Kolben A entwickelt wird. Die Wasserdämpfe beladen sich mit Phosphordampf und entweichen durch das Rohr C in den Kühler D. Da, wo die Dämpfe sich verdichten, also mit der Luft in Berührung kommen, beobachtet man ein charakteristisches Leuchten. Die Operation ist in einem dunklen Raume auszuführen. Terpentinöl, Alkohol, Carbonsäure u. a. verhindern das Leuchten.

Fig. 16.



Das Destillat im Kolben E enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure, unter Umständen auch Phosphorkügelchen. (Fig. 16.)

Ausser diesem gelben oder krystallinischen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modification bekannt (vergl. S. 48).

Der rothe oder sogenannte amorphe Phosphor wurde im Jahre 1845 von *Schrötter* in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit entweder unter Luftabschluss oder unter Kohlensäuredruck bei  $240^{\circ}$ — $250^{\circ}$  erhitzt. Er ist ein rothbraunes Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei  $260^{\circ}$  entzündet (es geht nämlich diese Modification bei  $260^{\circ}$  C. wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sogenannten schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von gleichen Theilen amorphem Phos-

phor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist. Siehe S. 123.

## Phosphor und Wasserstoff.

### Die Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

$\text{PH}_3$	gasförmiger Phosphorwasserstoff,
$\text{P}_2\text{H}_4$	flüssiger „
$\text{P}_4\text{H}_2$	fester „

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

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

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

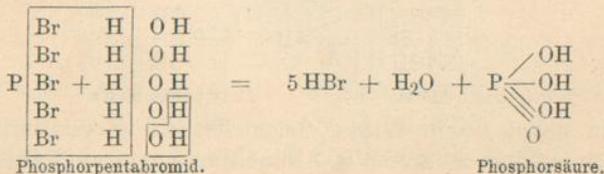
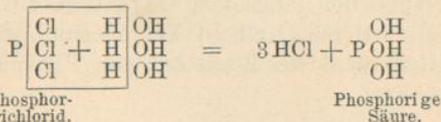
### Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich den Halogenen direct und zwar je nach den Mengenverhältnissen, in denen die Halogene angewendet werden, zu Verbindungen nach den Formeln  $\text{PX}_3$  und  $\text{PX}_5$ . Bekannt sind:

$\text{PCl}_3$  Phosphortrichlorid.  $\text{PBr}_3$  Phosphortribromid.  $\text{PJ}_3$  Phosphortrijodid.  
 $\text{PCl}_5$  Phosphorpentachlorid.  $\text{PBr}_5$  Phosphorpentabromid. — —

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

Wichtig sind diese Verbindungen deswegen, weil sie, mit Wasser behandelt, die Halogenwasserstoffsäuren geben, und zwar resultirt bei den Verbindungen nach der Formel  $\text{PX}_3$  nebenbei noch phosphorige Säure, während die nach der Formel  $\text{PX}_5$  zusammengesetzten mit Wasser Phosphorsäure liefern.



## Oxyde und Säuren des Phosphors.

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

Oxyde.		Säuren.	
	—	$\text{PO}_2\text{H}_3$	Unterphosphorige Säure.
$\text{P}_2\text{O}_3$	Phosphorigsäureanhydrid.	$\text{PO}_3\text{H}_3$	Phosphorige Säure.
$\text{P}_2\text{O}_5$	Phosphorsäureanhydrid.	$\text{PO}_4\text{H}_3$	(Ortho) Phosphorsäure.

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

$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$	Pyrophosphorsäure.	$\text{PO}_3\text{H}$	Metaphosphorsäure.
----------------------------------	--------------------	-----------------------	--------------------

welche bei der Orthophosphorsäure abgehandelt werden sollen.

**Unterphosphorige Säure**,  $\text{PO}_2\text{H}_3$ , *Acidum hypophosphorosum*. Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure und nachheriges Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume. Sie bildet einen stark sauren Sirup.

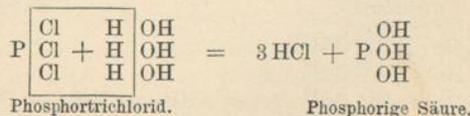
Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat (Baryumhydrat). Nebenbei bilden sich Phosphorwasserstoffe (siehe S. 101).

Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar. Die Salze dieser Säure heissen „Hypophosphite“. In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcium hypophosphorosum*  $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Ca}$ .

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

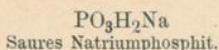
**Phosphortrioxyd**,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , Phosphorigsäureanhydrid. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weisses Pulver, welches aus der Luft leicht Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. In Wasser löst es sich zu phosphoriger Säure  $\text{PO}_3\text{H}_3$ .

**Phosphorige Säure**,  $\text{PO}_3\text{H}_3$ , *Acidum phosphorosum*. Diese bildet sich neben Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bei mittlerer (Keller-) Temperatur. Siehe Phosphorsäure. — Rein wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten.



Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die phosphorige Säure ist trotz ihrer 3 H-Atome eine nur zweibasische

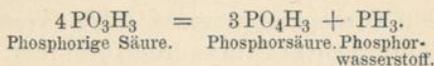
Säure, denn nur zwei der Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Sie bildet saure und neutrale Salze.



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

Reactionen. Quecksilber und Silbersalze werden zu Metall reducirt, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. —

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in mit grüner Flamme verbrennenden Phosphorwasserstoff.



Phosphorpentoxyd,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Phosphorsäureanhydrid, *Acidum phosphoricum anhydricum*, wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trocknen Luftstrome. Im Kleinen lässt sich der Versuch ganz gefahrlos durch Verbrennen von Phosphor unter einer gut schliessenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische weisse Flocken, welche an der Luft zerfliessen. In heissem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure  $\text{PO}_3\text{H}$ .

Reducirende Eigenschaften mangeln diesem Körper; er unterscheidet sich dadurch von dem ihm physikalisch ähnlichen Phosphortrioxyd  $\text{P}_2\text{O}_3$ . In der Heilkunde kaum noch angewendet, wird er in der Chemie vielfach zum Trocknen von Gasen, zum Entwässern von Chloroform etc. benutzt.

### Die Phosphorsäuren.

Wie schon eingangs dieses Capitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modificationen der Phosphorsäure, welche zu einander in einem sehr einfachen und durchsichtigen Verhältniss stehen:

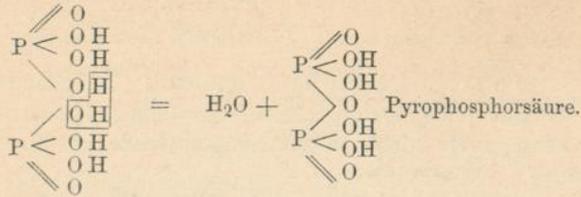
1. Die normale oder Orthophosphorsäure  $\text{PO}_4\text{H}_3$



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

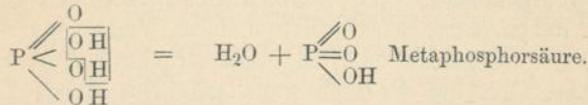
2. Die Pyrophosphorsäure  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$  entsteht dadurch, dass

zwei Moleküle der Orthophosphorsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich verbinden;



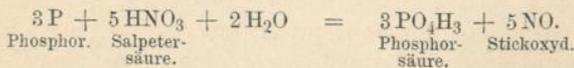
es ist daher die Pyrophosphorsäure das extramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure.

3. Die Metaphosphorsäure  $\text{PO}_3\text{H}$  entsteht dadurch, dass aus einem Molekül Orthophosphorsäure 1 Mol. Wasser austritt; sie ist also als das intramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure anzusehen.



Der eben angeführte Zusammenhang der drei Phosphorsäuren wird dadurch bestätigt, dass in der That beim Erhitzen von Orthophosphorsäure unter Abgabe von Wasser Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet werden. Umgekehrt können diese aber durch Erhitzen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

Orthophosphorsäure,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , wird am zweckmässigsten durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt. — In einer tubulirten Retorte mit Vorlage wird 1 Th. Phosphor mit 12–14 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 auf einer Temperatur von etwa  $70^\circ\text{C}$ . gehalten. Die überdestillirte Salpetersäure wird immer wieder in die Retorte zurückgegossen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Phosphor gelöst ist und eine gezogene Probe Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt, bis also keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist.



Ist dies der Fall, so destillirt man den Ueberschuss der Salpetersäure möglichst ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Hierauf löst man ihn in einer nicht zu kleinen Menge heissen Wassers, leitet in die heisse Lösung, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt die Flüssigkeit wohl verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und, um alle Schwefelverbindungen zu entfernen, geglüht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Theil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Grosstechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, dass man den Phosphor zuerst an der Luft ver-

brennen lässt, die Verbrennungsproducte dann mit Salpetersäure so zu sagen nachoxydirt und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

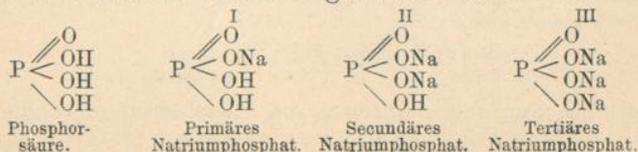
Im wasserfreien Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige rhombische Krystalle, die sehr leicht zerfliesslich sind. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wässrige Lösung der Orthophosphorsäure aufgenommen.

*Acidum phosphoricum*, Phosphorsäure. Eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht = 1,154 ist, was einem Gehalt von 25% an der Verbindung  $\text{PO}_4\text{H}_3$  entspricht. Nach dem Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonat entsteht auf Zusatz von Silbernitrat gelbes, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliches Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

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

Grosse Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch directe Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt (*Acid. phosphoric. ex ossibus*). Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus dem Prüfungsmodus der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung soll nur die durch Oxydation von Phosphor gewonnene Phosphorsäure finden.

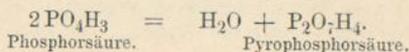
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heissen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.



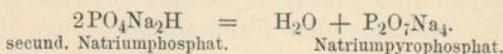
Die Nomenclatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saure Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagirt gegen Lackmus sauer, Nr. II reagirt annähernd neutral und Nr. III zeigt entschieden alkalische Reaction. Aus diesem Grunde nannte man früher, den Reactionen gegen Lackmus entsprechend, Nr. I  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$  saures Natriumphosphat, Nr. II  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  neutrales Natriumphosphat, Nr. III  $\text{PO}_4\text{Na}_3$  basisches Natriumphosphat. Gegenwärtig nennt man diejenigen Salze, welche aus der Phosphorsäure durch Ersetzung eines H-Atomes mit Metall entstehen (also Formel Nr. I), primäre, die durch Ersetzung zweier H-Atome entstehenden secundäre (Nr. II) und diejenigen, welche durch Ersetzung aller drei H-Atome entstanden sind (Nr. III), tertiäre Phosphate.

Reactionen. Die Orthophosphorsäure giebt in neutralisirter Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat  $\text{PO}_4\text{Ag}_3$ , der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist. — Mit Molybdänsäure giebt sie in salpetersaurer Lösung beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von Phosphormolybdänsäure, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen giebt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat  $\text{PO}_4\text{NH}_4^{\text{Mg}}$ , welches in Säuren löslich, in Chlorammonium aber unlöslich ist (s. Magnesiumverbindungen).

Pyrophosphorsäure,  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ , *Acidum pyrophosphoricum*, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200–300°.



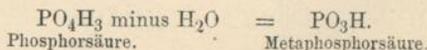
Sie bildet weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Massen. In wässriger Lösung geht sie beim Erhitzen — oder in der Kälte nach längerem Stehen — unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Die Salze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der secundären orthophosphorsäuren Salze enthalten und heissen Pyrophosphate.



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

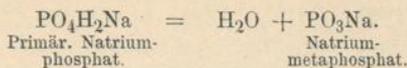
Reactionen. Die Pyrophosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$ , der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie coagulirt in der Kälte Eiweiss nicht.

Metaphosphorsäure,  $\text{PO}_3\text{H}$ , gewinnt man durch Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400°.



Sie bildet sich auch durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$  in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung geht sie indessen

wieder in Orthophosphorsäure über. — Die Salze der Metaphosphorsäure, *Metaphosphate* genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsauren Salze.



Reactionen. Metaphosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist. — Sie coagulirt Eiweiss schon in der Kälte.

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

### A r s e n .

*Arsenium.* As = 75.

Das Arsen ist in der Natur ziemlich verbreitet; in gediegenem Zustande kommt es vor als Scherbenkobalt oder Fliegenstein, ausserdem findet es sich in gebundenem Zustande in sehr vielen Mineralien, von denen als wichtig die nachstehenden erwähnt werden sollen: Arsenikblüthe  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Realgar  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Arseneisen  $\text{FeAs}_2$ ; ferner ist es in einer ganzen Reihe von eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien enthalten, z. B. im Speiskobalt und im Fahlerz.

Das Arsen schliesst sich an den Phosphor eng an; die natürliche Verwandtschaft dieser beiden Elemente zeigt sich besonders darin, dass alle ihre Verbindungen eine analoge Zusammensetzung besitzen. Es unterscheidet sich von dem Phosphor jedoch dadurch, dass es schon ein wenig nach der Gruppe der Metalle hinneigt. Seine Sauerstoffverbindungen, z. B. das Arsenigsäure-Anhydrid  $\text{As}_2\text{O}_3$ , zeigen nur schwach sauren Character.

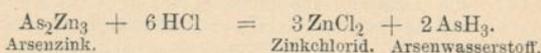
Das metallische Arsen kann durch Reduction des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, kristallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid  $\text{As}_2\text{O}_3$  verbrennt. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt er sich („sublimirt“) und legt sich, in einem kalten Glasrohr verdichtet, als brauner glänzender „Spiegel“ an die Wandungen. Therapeutische Verwendung findet das metallische Arsen nicht. — In einigen Gegenden wird eine Abkochung des natürlich vorkommenden metallischen Arsens, des Scherbenkobalts, ein Mineral, welches übrigens mit dem Elemente Kobalt nichts als den Namen gemeinsam hat, als Fliegengift benutzt.

### Arsen und Wasserstoff.

Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, und zwar ist in der unorganischen Chemie mit

Sicherheit nur die nachstehend aufgeführte Verbindung  $\text{AsH}_3$  bekannt und genau untersucht.

Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ . Wird in reinem Zustande erhalten durch Zersetzen einer Legirung von metallischem Arsen und Zink mittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



Es ist ein farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. Durch Glühhitze wird es zerlegt in metallisches Arsen und in Wasserstoff.



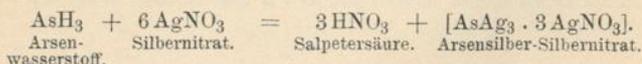
Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 17 angedeutet ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er wird dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Theilen des Glasrohres als brauner, glänzender „Spiegel“ („Arsenspiegel“); der Wasserstoff entweicht gasförmig. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Wasser.



Hält man aber in eine solche Arsenwasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine kalte Porzellanschale oder einen kalten Porzellanmörser, so erfährt die Flamme dadurch eine so starke Abkühlung, dass nur der Wasserstoff verbrennt, während das Arsen sich in metallischem Zustande in Gestalt glänzender brauner Flecken an dem betreffenden Gegenstand absetzt („Arsenflecken“).

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Arsenwasserstoffgases gegen Silbernitrat. Man hat dabei scharf auseinander zu halten erstlich die Einwirkung auf eine concentrirte, ferner die Einwirkung auf eine verdünnte Silbernitratlösung.

1. Leitet man Arsenwasserstoff in eine concentrirte, z. B. 50%ige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Krystallen zu erhaltende Verbindung Arsensilber-Silbernitrat  $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$ . Der Vorgang geht nach folgender Gleichung vor sich:



Diese Verbindung löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, auf Zusatz von viel Wasser aber spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure, wobei sich das Silber in feiner Vertheilung als schwarzer Niederschlag ausscheidet.

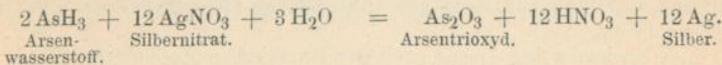


Diese Reaction war von der Ph. Germ. II. in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Säuren, zur Prüfung auf Arsenverbindungen benutzt worden. Die Ph. Germ. II. liess aus den Säuren mit Hilfe von arsenfreiem Zink Wasserstoff entwickeln und diesen durch ein mit 50%iger Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrirpapier auf einen etwaigen Gehalt an Arsenwasserstoff prüfen. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen werden diese in Arsenwasserstoff übergeführt, und man erhält nun auf dem präparirten Filtrirpapier einen gelben Fleck. Derselbe ist hervorgerufen durch Bildung der gelben Verbindung  $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$ . Characteristisch für diese Flecken ist, dass sie blaues Lackmuspapier röthen (wegen der gebildeten Salpetersäure), dass sie an den äusseren Rändern braun gefärbt erscheinen, weil naturgemäss dort die relativ grösste Menge von Wasser sich befindet, ferner dass sie auf Zusatz von Wasser (oder verdünntem Ammoniak) sich sofort tiefschwarz färben, indem durch die vorhin angegebene Reaction metallisches Silber ausgeschieden wird. — Verwechselt könnten solche Flecken werden mit ähnlich aussehenden, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine gleich concentrirte Silbernitratlösung entstehen. Diese letzteren reagiren zwar auch sauer, sie werden jedoch durch Zusatz von Wasser nicht sofort schwarz. Da in diesen Fällen der Schwefelwasserstoff meist durch Reduction von Schwefligsäureanhydrid mittelst des nascirenden Wasserstoffs entsteht, so schrieb die Ph. Germ. II. zu diesen Prüfungen stets einen Zusatz von Jod zu. Dieses führt etwa vorhandenes Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure über.



Schwefelsäure aber wird in der Kälte durch Wasserstoff nicht zu Schwefelwasserstoff reducirt, ein Irrthum ist also bei Einhaltung dieser Bedingungen fast ausgeschlossen.

2. Lässt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so bildet sich schon bei einer Auflösung in dem Verhältniss von 1 : 4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, krystallisirende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reducirt, welches in sehr feiner Vertheilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.

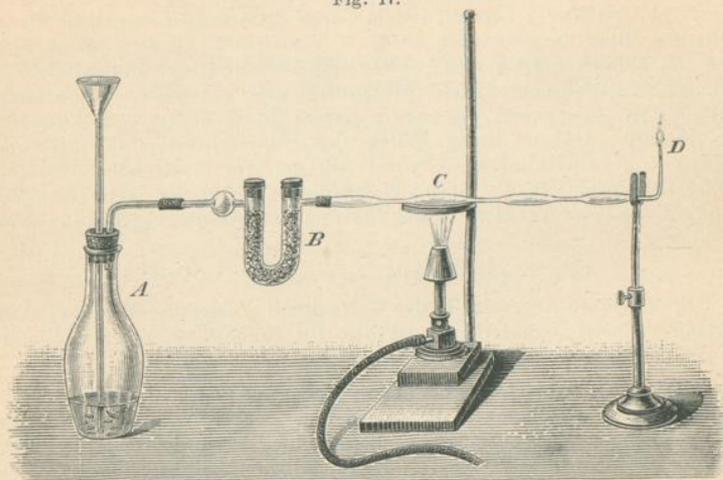


Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silbernitrat aus, so lässt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Pharmazeuten ist nun weniger der reine Arsenwasserstoff wichtig, als Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benutzt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff alle die eben von ihm angeführten Eigenschaften bei, der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Pharmazeuten hat, soll der Nachweis desselben durch Ueberführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benutzte, in Fig. 17 dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marsh'scher* Apparat“.

Das Verfahren nach Marsh zur Auffindung von Arsen beruht darauf, dass die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, zu bemerken, dass durch Wasserstoff aus saurer Quelle<sup>1)</sup> nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch leicht durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäureanhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht mit Hilfe des Marsh'schen Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei den Schwefelverbindungen so ohne Weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muss sie der

Fig. 17.



Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

Zum Nachweis des Arsens nach der Marsh'schen Methode beschickt man den Kolben A mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Chemisch reines Zink giebt nur eine träge Gasentwicklung, durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid kann man die Entwicklung befördern. Sehr empfehlenswerth ist übrigens die Anwendung dünner Zinkstangen, welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwicklung geben.

Der entwickelte Wasserstoff wird in dem Chlorcalciumrohr B getrocknet und gelangt dann durch das, wie in vorstehender Figur angegeben, gebogene, schwer schmelzbare Glasrohr C. Man lässt nun die Gasentwicklung eine gute Weile (15—30 Minuten) vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man sich durch Auffangen des Gases in einem Probirrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren überzeugt hat, dass die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, be-

<sup>1)</sup> Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

deckt man denselben der Vorsicht halber mit einem Tuch und entzündet das bei D ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke hält man einen blanken kalten Porzellangegegenstand in die Flamme: es darf sich auf diesem kein Flecken bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr an einer der nicht verengten Stellen längere Zeit, bei ganz genauen Ermittlungen 3–6 Stunden, zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, dass die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz<sup>1)</sup> in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigenthümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man jetzt in die Flamme einen kalten Porzellangegegenstand, so scheiden sich an demselben die charakteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt man das Glasrohr an einer Stelle längere Zeit zum Glühen, so setzt sich metallisches Arsen in den verengten kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr feiner und deshalb sehr gebräuchlicher. Indessen krankt er an dem Uebel, dass auch die Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel verursachen. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -Spiegel von den Antimonflecken und -Spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

Von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis des Arsens ist, dass man sich stets auf das Gewissenhafteste davon überzeugt, dass die angewendeten Reagentien wirklich arsenfrei sind. Andererseits bleibt oft die Bildung von Spiegeln und Flecken aus, selbst wenn verhältnissmässig grosse Mengen Arsen vorliegen. Dies ist meist dann der Fall, wenn das austretende Gasgemisch nicht genügend getrocknet wurde. Es empfiehlt sich daher, nicht zu kurze und stets frisch gefüllte Chlorcalciumröhren anzuwenden.

### Arsen und die Halogene.

Von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, Arsenrichlorid  $\text{AsCl}_3$ , Arsenribromid  $\text{AsBr}_3$ , Arsenrijodid  $\text{AsJ}_3$ , hat nur die Chlorverbindung für uns Interesse.

Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Arsen (z. B. beim Behandeln der Arsenflecken mit Chlorwasser). Dargestellt wird es am bequemsten durch Erhitzen von Arsenrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) mit starker Salzsäure.



Es ist eine farblose, öartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht verflüchtigt und furchtbar giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäure-Anhydrid.



<sup>1)</sup> Die Lösung darf grössere Mengen von Salpetersäure und von freiem Chlor, auch Kaliumchlorat nicht enthalten.

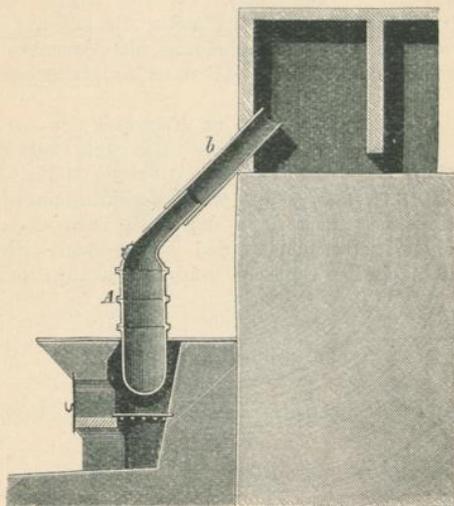
## Oxyde und Säuren des Arsens.

Das Arsen giebt zwei scharf ausgeprägte Oxydationsstufen, denen Säurehydrate entsprechen. Von den letzteren leiten sich ebenso wie bei der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung anhydridartige Meta- und Pyrosäuren ab.

Oxyde.	Säuren.
$\text{As}_2\text{O}_3$ Arsentrioxyd.	$(\text{AsO}_3\text{H}_3)$ Orthoarsenige Säure.)
$\text{As}_2\text{O}_5$ Arsenpentoxyd.	$\text{AsO}_4\text{H}_3$ Orthoarsensäure.

Arsentrioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Arsenigsäureanhydrid, *Acidum arsenicosum*, weisser Arsenik, kommt in der Natur als Arsen-

Fig. 18.



blüthe vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsentrioxydes in langen, bis über 200 Meter ausgedehnten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Octaëdern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwerspath) stark verfälscht. In der Medicin wird daher in der Regel das „Arsenigsäureanhydrid in Stücken“ verwendet. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 18) gewonnen. In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt; das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, in denen es verdichtet wird und zu einer festen, durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach

längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäureanhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modification desselben.

Die glasige oder amorphe Modification, in welcher das Arsenigsäureanhydrid unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist die pharmaceutisch geschätztere, weil sie in Wasser leichter löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählig in die porzellanartige oder krystallinische Modification über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Octaëdern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich, daher bei Pharmaceuten weniger beliebt.

Das Arsenigsäureanhydrid bildet also geruchlose, farblose, entweder durchscheinende glasige, oder undurchsichtige porzellanartige Stücke von widerlich süßlichem Geschmack. In Wasser ist es nur wenig und schwierig löslich. 1 Th. löst sich ungemein langsam, aber vollständig in 15 Th. siedendem Wasser auf, beim Erkalten der Lösung fällt der grösste Theil wieder aus. — Durch Erhitzen mit Kohle (oder auf Kohle) wird es unter Verbreitung widerlich knoblauchartig riechender Dämpfe zu metallischem Arsen reducirt.

Dieses Verhalten ist zu einem einfachen Nachweis des Arsenigsäureanhydrids benutzt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäureanhydrid in den engen Theil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 19 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Theil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann ganz allmählig dem weissen Körnchen, indem man die vorher wagrecht gehaltene Röhre allmählig in senkrechte Lage bringt. — Das Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, passirt das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reducirt, welches sich an den kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Arsen Spiegel ablagert, wie dies aus beistehender Figur ersichtlich ist.

Fig. 19.

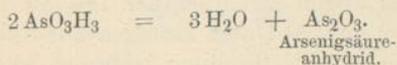


Für den thierischen Organismus ist das Arsenigsäureanhydrid (der Arsenik, wie ihn das Volk nennt) schon in sehr kleinen Mengen ein tödtliches Gift. Als Gegenmittel ist frisch gefälltes Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  von ausgezeichnete Wirkung, solange das Gift noch im Magen vorhanden ist. Unter dem Namen *Antidotum Arsenici* hatte die Ph. Germ. II. ein normales Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  enthaltendes Gegenmittel aufgenommen. Dasselbe wird durch Umsetzen von *Liquor Ferri sulfur. oxydat.* und *Magnesia usta* mit Hülfe von Wasser bereitet. Die Wirkung des Mittels beruht auf der

Bildung von unlöslichem Ferriarsenit. Da aber das normale Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  ein sehr empfindlicher Körper ist, der schon bei mässiger Wärme oder bei längerer Aufbewahrung unter Wasserabspaltung in wasserärmere Hydroxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$  übergeht, welche nicht die wichtige Eigenschaft besitzen, mit arseniger Säure jene unlösliche Verbindung einzugehen, so sind zur Bereitung des Antidot es die anzuwendenden Substanzen vor dem Zusammenmischen mit Wasser zu verdünnen und das Antidot für jede Verordnung frisch darzustellen.

Prüfung. Wird das Arsenigsäureanhydrid in 10 Th. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Arsenige Säure,  $\text{AsO}_3\text{H}_3$ , Arsenigsäurehydrat, Orthoarsenige Säure, ist noch nicht isolirt worden, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids enthalten. Versucht man eine solche Lösung einzudampfen, so erhält man niemals das Säurehydrat, sondern stets das Anhydrid  $\text{As}_2\text{O}_3$ .



Die arsenige Säure  $\text{AsO}_3\text{H}_3$  ist eine dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise neutrale Salze, wie die Zusammensetzung des arsenigsauren Silbers  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$  und des arsenigsauren Kupfers  $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$  zeigt. Die Salze werden Arsenite genannt.

Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich übrigens nicht von der orthoarsenigen Säure  $\text{AsO}_3\text{H}_3$  ab, sondern von der um 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ärmeren metaarsenigen Säure  $\text{AsO}_2\text{H}$ . Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium  $\text{AsO}_2\text{Na}$  und das in der *Fowler'schen* Lösung enthaltene Kaliumarsenit  $\text{AsO}_2\text{K}$ .

Silberarsenit,  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$ , erhält man als gelben Niederschlag durch Einwirkung der arsenigsauren Salze auf Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Kupferarsenit,  $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$ , wird gewonnen durch Umsetzung von arsenigsauren Salzen mit Kupfersalzen. Es ist ein schön grüner Niederschlag, der früher unter dem Namen Scheele's Grün als Farbe vielfach verwendet wurde. Gegenwärtig ist die Benutzung arsenhaltiger Farben zum Bedrucken von Tapeten und Zeugstoffen, zum Färben von Papier und Wachsstöcken etc. gesetzlich verboten.

Reactionen der Arsenigen Säure: Silbernitrat giebt gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung Arsentrisulfid

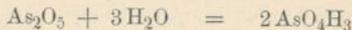
$\text{As}_2\text{S}_3$ ; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlsauren und doppeltkohlsauren Alkalien und Ammoniumcarbonat, ferner in ätzenden Alkalien und in Aetzammoniak. In Salzsäure ist es fast unlöslich.

Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (s. bei Zinnchlorür) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reducirt, welches bei grösseren Mengen sich als braunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine braune Färbung ertheilt. (Arsennachweis des Arzneibuches.)

**Arsenpentoxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , **Arsensäureanhydrid**, *Acidum arsenicum*. Wird erhalten durch Oxydation von Arsenitrioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weisse Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsenitrioxyd und Sauerstoff.



**Arsensäure**,  $\text{AsO}_4\text{H}_3$ , bildet sich beim Auflösen ihres Anhydrids  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Wasser



und stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches leicht zerfliesst. Pharmaceutisch von geringer Bedeutung, wird sie ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilin-farbstoffe durch das sog. Arsensäureverfahren. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet ebenfalls vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heissen Arseniate.

**Silberarseniat**,  $\text{AsO}_4\text{Ag}_3$ , wird durch Einwirkung der arsensauren Salze auf Silbernitrat als rothbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

**Pyroarsensäure**,  $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$ , entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsensäure auf  $140^\circ$ — $150^\circ$  C.

**Metaarsensäure**,  $\text{AsO}_3\text{H}$ , wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf  $206^\circ$  C. in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

Beim Lösen in Wasser gehen sowohl Metaarsensäure als auch Pyroarsensäure sofort wieder in die Orthoarsensäure über.

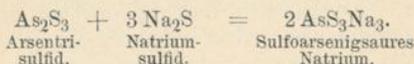
### Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Ebenso wie sich das Arsen mit Sauerstoff vereinigt, so verbindet es sich auch mit Schwefel. Und zwar sind bis jetzt drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt:  $\text{As}_2\text{S}_2$  Arsenisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$  Arsentrisulfid und  $\text{As}_2\text{S}_5$  Arsenpentasulfid. Diese Schwefelverbindungen sind in Säuren sämmtlich unlöslich, dagegen lösen sie sich auf in kohlsauren und in ätzenden Alkalien, sowie in wässrigen Alkalisulfiden und geben mit diesen letzteren die Salze der Sulfoarsensäuren.

**Arsendisulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_2$ , **Zweifach-Schwefelarsen**, kommt natürlich als Realgar in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter

den Namen Sandarach, Rauschroth und rothes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrothe Krystalle von muscheligen Brüche. — Das natürlich vorkommende Product ist in Wasser vollkommen unlöslich und daher so zu sagen ungiftig, so dass die Chinesen sogar Trinkbecher daraus anfertigen; das künstlich dargestellte dagegen hat wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftige Eigenschaften. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benutzt, ferner findet es Anwendung zu Weissfeuer bei optischen Signalen (24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel, 2 Th. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Aetzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sog. Arsenikessern verzehrt.

**Arsentrisulfid,  $As_2S_3$ , Dreifach-Schwefelarsen,** wird aus sauren Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als citronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Behandeln von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reducirt und diese dann als  $As_2S_3$  gefällt. — In der Natur kommt das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsenitrioxyd (Acid. arsenicosum). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Oelmalerei benutzt, ausserdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weissgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (Rhusma Turcorum) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöschtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Alkalisulfiden. Letzere lösen es zu Salzen der sulfoarsenigen Säure  $AsS_3H_3$ .



**Arsenpentasulfid,  $As_2S_5$ ,** wird durch Ansäuern von Lösungen der sulfoarsensauren Salze als gelbes Pulver erhalten und stimmt in seinen chemischen Eigenschaften mit den beiden vorhergegangenen überein. Durch Fällen saurer Lösungen von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff entsteht es nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

### Die Sulfo Säuren des Arsens.

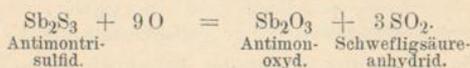
Unter anorganischen Sulfo Säuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Character der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, dass man den Sauerstoff derselben durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoffsäuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfo Säuren, vielmehr ist die Zahl derselben eine sehr beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft neben dem Arsen noch bei dem Antimon und beim Kohlenstoff kennen lernen.

Beim Arsen kennen wir analog den beiden Sauerstoffsäuren: Arsenige Säure und Arsensäure, auch zwei Sulfo Säuren: die Sulfoarsenige Säure  $AsS_3H_3$  und die Sulfoarsensäure  $AsS_4H_3$ .



selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, mehr basischen als sauren Character.

Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich als Grauspiessglanzerz  $Sb_2S_3$  oder als Weissspiessglanzerz  $Sb_2O_3$  vor. Zur Gewinnung des Antimons wird das Grauspiessglanzerz zunächst durch Rösten an der Luft in Antimontrioxyd  $Sb_2O_3$  verwandelt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.



Das erhaltene Antimonoxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reducirt. Aus dem Weissspiessglanzerz, welches natürlich vorkommendes  $Sb_2O_3$  ist, kann das Metall durch directe Reduction mit Kohle gewonnen werden.

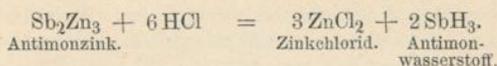
Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Theil verflüchtigen, zum Theil in die Schlacke übergehen. Am Boden des Tiegels findet sich nach dem Erkalten das reine Antimon, der *Regulus Antimonii* der Alchemisten.

Das Antimon ist ein bläulich weisses, krystallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spec. Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es sehr spröde und lässt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt oberhalb 400° C. und destillirt in der Weissglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd  $Sb_2O_3$ . Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. Wegen seiner grossen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandtheil sehr wichtiger Legirungen, z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölfwache gesteigert werden.) — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passirt, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von Neuem benutzt.

Das Antimon besitzt zwei scharf characterisirte Verbindungsstufen.\* Seine Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel  $Sb\overset{I}{X}_3$  oder  $Sb\overset{I}{X}_5$  zusammengesetzt. Die ersteren, sich vom Antimontrioxyd  $Sb_2O_3$  ableitenden Verbindungen, zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Character, die letzteren, vom Antimonpentoxyd  $Sb_2O_5$  derivirenden, besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
herleiten.

Antimonwasserstoff,  $\text{SbH}_3$ , bildet sich unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, also durch Zersetzen einer Legirung von Antimon und Zink mittelst Säuren.



Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich, aber in ganz reinem Zustande noch nicht erhalten worden ist. Entzündet, verbrennt es mit ziemlich weisser Flamme unter Bildung weisser Nebel von Antimontrioxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf demselben ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In analoger Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches letztere sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber  $\text{SbAg}_3$  besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen).

Gemenge von freiem Wasserstoff mit Antimonwasserstoff werden erhalten durch Reduction aller Antimonverbindungen durch nascenten Wasserstoff, und zwar verhalten sich bei diesem Element die Schwefelverbindungen, weil sie in concentrirten Säuren ziemlich leicht löslich sind, ebenso wie die Sauerstoffverbindungen, können also gleichfalls durch Wasserstoff aus saurer Quelle in Antimonwasserstoff übergeführt werden.

Bei dem so sehr ähnlichen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs ist es natürlich von besonderer Wichtigkeit, charakteristische Unterscheidungen zu kennen, auf Grund deren man Arsen und Antimon so sicher wie möglich auffinden, bezw. identificiren kann.

Beide liefern, im Marsh'schen Apparate<sup>1)</sup> behandelt, einander sehr ähnliche Flecken oder Spiegel; letztere unterscheiden sich aber, bezw. werden erkannt durch nachstehende Reactionen:

Sollen Arsen- und Antimonverbindungen neben einander nachgewiesen werden, so macht man am besten Gebrauch von dem verschiedenen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs gegen verdünnte Silbernitratlösung.

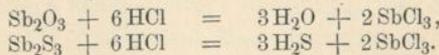
<sup>1)</sup> Das Chlorcalciumrohr darf bei Antimonwasserstoff Kalihydratstücke nicht enthalten.

Das im Marsh'schen Apparate erzeugte Gasgemenge wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Arsenwasserstoff fällt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und geht als arsenige Säure in Lösung. Antimonwasserstoff fällt das Silbernitrat als schwarzes Antimonsilber  $SbAg_3$ , bleibt also im Niederschlage. — Man filtrirt von einem event. entstandenen Niederschlage ab und wäscht diesen sehr gut aus. War Arsen vorhanden, so entsteht in dem durch Ammoniak genau neutralisirten Filtrat ein gelber Niederschlag von  $AsO_3Ag_3$ . Zum Nachweis des Antimons wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag von Antimonsilber  $SbAg_3$  mit Weinsäurelösung gekocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein rother Niederschlag von  $Sb_2S_3$  zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

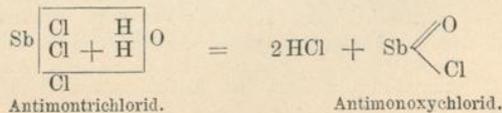
**Unterschiede im Verhalten der (auf Porzellan oder im Glasrohr) erhaltenen Flecke oder Spiegel von**

Arsen.	Braun, metallisch glänzend.	Leicht löslich in Chlorwasser oder Natrium- hypochlorit. ( <i>Liq. Natrii hypo- chlorosi.</i> )	Mit Salpetersäure eingedampft, dann mit Silber- nitrat versetzt und mit $NH_3$ ge- nau neutralisirt: gelber oder rothbrauner N. von $AsO_3Ag_3$ oder $AsO_4Ag_3$ .	Im $H_2S$ -Strom beim Erwärmen gelbes flüchti- ges $As_2S_3$ , das von trockenem Salzsäuregas nicht verändert wird.
Antimon.	Schwarz, matt, sammet- artig.	Darin unlöslich.	Genau wie der Arsenflecken behandelt schwarzer Niederschlag von metall. Silber.	Im $H_2S$ -Strom beim Erwärmen erst orange, dann schwarze, schmelzende Masse ( $Sb_2S_3$ ); löst sich in trocknem Salz- säuregas und verflüchtigt sich damit.

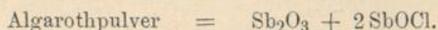
Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , Antimonchlorür, *Butyrum Antimonii*, *Liquor Stibii chlorati*, wird am besten dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.



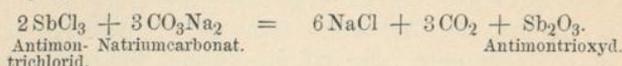
Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destillirt. Es bildet eine weiche, weisse Masse von fettartigem Habitus, mit stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weisses Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid  $SbOCl$  besteht. Seine Entstehung erläutert nachstehende Formel:



Die Zusammensetzung des Algarothpulvers schwankt indessen in der Praxis deswegen, weil immer wechselnde Mengen von Antimontrioxyd beigemengt sind. Die durchschnittliche Zusammensetzung drückt man daher durch die Formel aus:



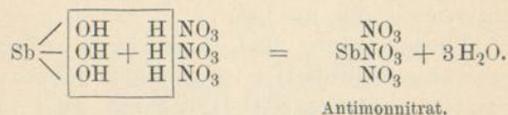
Antimontrioxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlags gewonnen.



Es ist ein weisses Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze giebt, also besonders basischen Character zeigt. Sehr leicht löslich ist es in Weinsäure.

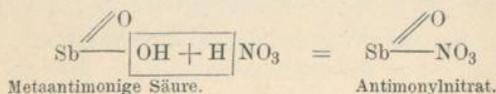
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat  $\text{SbO}_3\text{H}_3$  (Ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat  $\text{SbO}_2\text{H}$  (Meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.

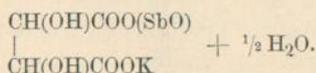


Diese Salze, in welchen das 3werthige Antimonatom 3 Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat  $\text{SbO} \cdot \text{OH}$  ableitenden Verbindungen



vertritt der 1werthige Rest  $-\text{Sb}=\text{O}$  (das Radical Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den 1werthigen Rest  $-\text{Sb}=\text{O}$  enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



Das Orthohydrat  $\text{SbO}_3\text{H}_3$ , die Ortho-antimonige Säure, existirt nicht in freiem Zustande. Das Metahydrat  $\text{SbO}_2\text{H}$ , die (meta-)antimonige Säure, entsteht beim Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Kälte, geht aber schon beim Kochen unter Wasserabspaltung in Antimontrioxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  über. Die sauren Eigenschaften dieses Körpers sind nur sehr schwacher Natur.

Vom Antimonpentoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  sich ableitende  
Verbindungen.

Antimonpentachlorid,  $\text{SbCl}_5$ , durch Einleiten von Chlor in Antimontrichlorid erhalten, ist eine rauchende, ölige Flüssigkeit. Mit viel Wasser versetzt, scheidet sie ein weisses Pulver ab, welches aus Pyroantimonsäure besteht.

Pyroantimonsäure,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$ , wird daher durch Fällen von Antimonpentachlorid mit Wasser erhalten. Ihr saures Kaliumsalz wird durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter dargestellt. Es hat die Formel  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2$  und ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, indem es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$  umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell. Beim schwachen Glühen giebt die Pyroantimonsäure Wasser ab und verwandelt sich in:

Antimonpentoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , oder Antimonsäureanhydrid, eine gelbliche Masse, die bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff abgiebt, übrigens wenig wichtig für uns ist.

Die der Phosphorsäure und Arsensäure analog constituirte Orthoantimonsäure ( $\text{SbO}_4\text{H}_3$ ) ist gänzlich unbekannt. Dagegen ist die Metaantimonsäure  $\text{SbO}_3\text{H}$  bekannt, aber für uns gleichfalls wenig wichtig.

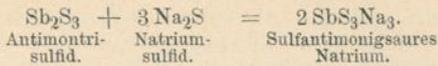
Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Den beiden Sauerstoffverbindungen des Antimons,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , entsprechen zwei Schwefelverbindungen: das Antimontrisulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und Antimonpentasulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Beide sind in verdünnten Säuren unlöslich; durch Schwefelalkalien gehen sie unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Vergl. S. 115.

Antimontrisulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modificationen, als krystallisirtes und amorphes, bekannt.

Die krystallisirte Modification kommt unter dem Namen Grauspiessglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modification ist ein rothes Pulver, welches durch Fällung aller nach dem Typus  $\text{SbX}_3$  zusammengesetzten Antimonverbindungen aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie ist der Hauptbestandtheil des *Kermes mineralis*. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in concentrirten dagegen, z. B. in concentrirter Salzsäure, löslich. In einfachen

Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfantimonigen Säure  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



Beim Erhitzen schmilzt die rothe Modification und geht in die schwarze, krystallisirte über.

*Stibium sulfuratum nigrum* wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Process beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, dass man in geeigneten Oefen die Grauspiessglanzerze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fliesst ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandtheile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig krystallinischen Massen, welche beim Anstrich bläulich schwarz abfärben, oder als bläulich schwarzes, krystallinisches Pulver, welches gleichfalls bläulich schwarz abfärbt. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämmtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch Schwefelarsen mehr oder weniger verunreinigt; aus diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen niemals verwendet werden. Dagegen steht ihrer Benutzung für die Veterinärpraxis nichts im Wege. Zur Beseitigung des Arsensulfids wird das gepulverte und geschlämmte Antimonsulfid längere Zeit mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer (3 Th. amorpher Phosphor, 3 Th. Schwefelantimon, 1 Th. arabisches Gummi) und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit chlorsaurem Kalium ist die grösste Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sind sorgfältig zu vermeiden. Siehe S. 60 und 68.

**Prüfung.** 2 g gepulvertes Schwefelantimon sollen sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,01 g (= 0,5 %) betragenden Rückstandes auflösen. (Schwefelarsen, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist.)

**Antimonpentasulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , *Stibium sulfuratum aurantiacum*, Goldschwefel.**

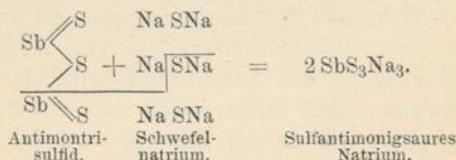
Zur Darstellung werden 70 Th. krystallisirte Soda mit 250 Th. heissem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 Th. frisch gebrannter, und mit 80 Th. Wasser abgelöschter Kalk, ferner 36 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, lässt man erkalten, filtrirt die Flüssigkeit ab, kocht

den Rückstand nochmals mit 150 Th. Wasser aus und concentrirt die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhütchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle (des sog. Schlippe'schen Salzes) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. — 24 Th. dieser Krystalle werden alsdann in 100 Th. destill. Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wird mit 600 Th. destill. Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. Schwefelsäure und 200 Th. destill. Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Decantiren und hierauf auf einem Filter oder Tuche so lange mit destill. Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthält, presst ihn dann zwischen Filtrirpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° C. möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

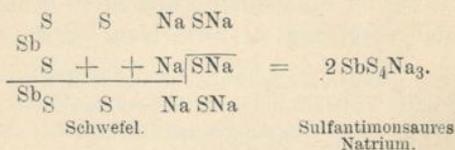
Beim Kochen von Aetzkalk (Calciumhydroxyd) mit Soda entstehen unlösliches Calciumcarbonat und Natriumhydroxyd.



Man könnte daher ebensogut direct Natronlauge anwenden, aus öconomischen Rücksichten aber wird ein Gemenge von Soda und Aetzkalk vorgezogen. — Wird nun die wässrige Natronlauge mit Schwefel erhitzt, so bildet sich neben anderen nebensächlichen Schwefelverbindungen vorzugsweise Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S}$ . Dieses würde das vorhandene Schwefelantimon zu sulfantimonigsaurem Natrium  $\text{SbS}_3\text{Na}_3$  auflösen;

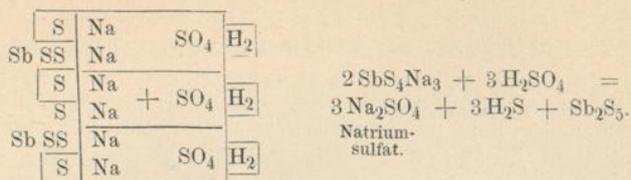


da aber gleichzeitig ein Ueberschuss von freiem Schwefel vorhanden ist, so bildet sich dadurch, dass dieser gleichfalls in Reaction tritt, nicht dieses Salz, sondern das sulfantimonisaure Natrium  $\text{SbS}_4\text{Na}_3$ .



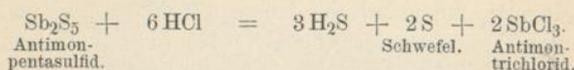
Das sulfantimonisaure Natrium, welches nach seinem Entdecker *Schlippe* den Namen *Schlippe'sches Salz* erhalten hat und in grossen farblosen Tetraedern von der Zusammensetzung  $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit ganz verdünnter Natronlauge gewaschen. — Die im Schwefelantimon fast nie fehlenden Schwefelverbindungen des Arsens wurden bei der Darstellung in gleichfalls lösliches sulfarsensaures Natrium  $\text{AsS}_4\text{Na}_3$  umgewandelt, welches seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. — Hierauf wird das Salz, da es schon durch die Kohlensäure der Luft sich zersetzt, ohne Aufenthalt in Wasser gelöst und in die, wie angegeben, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man sollte vermuthen, dass bei Einwirkung einer Säure auf das sulfantimonisaure Natrium sich die freie Sulfantimonensäure  $\text{SbS}_4\text{H}_3$  abscheiden würde; dieselbe aber ist in

freiem Zustande bisher nicht bekannt, zerfällt vielmehr im Augenblicke des Entstehens in Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Schwefelwasserstoff.

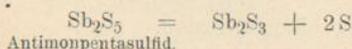


Sobald der erhaltene Niederschlag gehörig ausgewaschen ist, wird er durch Pressen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und in dünnen Schichten bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte möglichst schnell getrocknet, andernfalls findet durch den Sauerstoff der Luft Oxydation desselben statt und man erhält ein stark sauer reagirendes Präparat.

Der Goldschwefel ist ein lebhaft rothes, stark abfärbendes, in reinem Zustande geruchloses Pulver, welches in Wasser und stark verdünnten, kalten Säuren unlöslich ist. In concentrirten Säuren, z. B. in der officinellen Salzsäure, löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



Er löst sich ferner in ätzenden Alkalien und in Schwefelalkalien, sowie in der etwa 200fachen Menge Ammoniakflüssigkeit auf. Von Ammoniumcarbonat wird er nicht gelöst. (Unterschied von den Arsensulfiden.) Unter dem Einfluss von Luft und Licht wird er unter Bildung von Antimontrioxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und Schwefelsäure leicht oxydirt und reagirt dann stark sauer. Er ist deshalb möglichst gut ausgetrocknet in gut schliessenden Gefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Beim Erhitzen (im Reagensrohr) spaltet er sich in leicht flüchtigen Schwefel, welcher sich an den kälteren Theilen des Glases als gelbes Sublimat absetzt, und in leicht schmelzendes schwarzes Schwefelantimon  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , welches nach dem Erkalten zu einer schwarzen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt.



Prüfung. Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser durchschüttelt, so soll das Filtrat davon durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt, aber nicht gebräunt werden. (Salzsäure weisse Trübung, Schwefelalkalien braune Färbung.) — Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben (weisse Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an). — 1 g Goldschwefel wird mit 100 ccm Wasser auf 10 ccm eingekocht, nach dem Erkalten filtrirt und auf 1 cem eingedampft. Wird diese Flüssigkeit mit 3 cem Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen). Beruht darauf, dass Schwefelarsen beim

längeren Kochen mit Wasser unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in arsenige Säure über geht.

### Reactionen auf Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rothes Schwefelantimon, das in concentrirter Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Salze geben auf Zusatz von viel Wasser meist weisse Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von Wismuthsalzen.) Ueber den Nachweis im Marsh'schen Apparat vergl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

### Bor.

*Boron.* B = 11.

Das Bor kommt in der Natur entweder als freie Borsäure  $B(OH)_3$  oder in Form von Boraten, d. h. borsaurigen Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. Tinkal oder Borax  $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ , Borocalcit  $B_4O_7Ca + 4H_2O$  und Boracit. Die wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toscana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und Stassfurt. Das elementare Bor ist in zwei allotropen Modificationen, nämlich im amorphen und im krystallisirten Zustande bekannt.

Das amorphe Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd  $B_2O_3$  mit metallischem Natrium bei Luftabschluss erhalten; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches an der Luft erhitzt wieder zu Bortrioxyd  $B_2O_3$  verbrennt. — Das krystallisirte Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Krystalle von grosser Härte und starker Lichtbrechung. Man pflegt dieselben daher als Bordiamanten zu bezeichnen. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modification im Gegensatze zu der amorphen beständig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bor unzweifelhaft ein Nichtmetall; seiner Dreiwertigkeit wegen würde es am besten in die Stickstoffgruppe passen, indessen besitzt es mit den Gliedern dieser Gruppe nur wenig Gemeinsames. Es ist daher hier der Stickstoffgruppe angehängt worden.

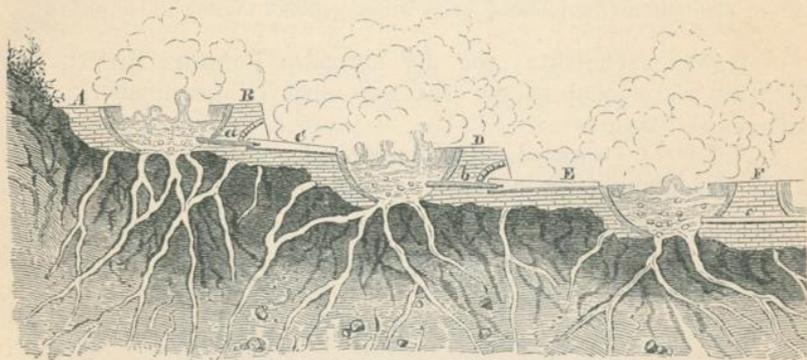
### Verbindungen des Bor's.

Borwasserstoff,  $BH_3$ , ist bisher nur mit freiem Wasserstoff gemengt erhalten worden.

Die Halogenderivate des Bor's  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $BJ_3$  entstehen durch directe Vereinigung von Bor mit den Halogenen; sie entbehren für uns der Wichtigkeit.

Borsäure,  $B(OH)_3$ , Orthoborsäure, *Acidum boricum*. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toscanas, entströmen dem Erdboden siedend heisse Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen genannt) condensiren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche Lagoni heissen. Das etwa 2% Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleifannen mit Hülfe der den Soffioni entströmenden Wärme concentrirt, bis Borsäure auszukrystallisiren beginnt. Dieselbe wird gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man

Fig. 20.



10 Th. Borax in 30 Th. kochendem Wasser und setzt 11 Th. reiner officineller Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Ganz rein erhält man sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Borsäure bildet grosse, farblose, glänzende Schuppen, die sich beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anfühlen. Sie ist in etwa 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur und in 3 Th. siedenden Wassers löslich. Ferner löst sie sich in 15 Th. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich. — Eine gesättigte Lösung der Borsäure in Glycerin von gallertartiger Consistenz wird mit dem Namen Boroglycerin bezeichnet.

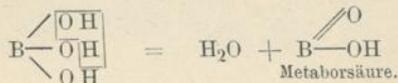
Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse. Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens eine Quelle zur Borsäuregewinnung sein können.

Sehr characteristisch für die Borsäure ist der Umstand, dass sie in salzsaurer Lösung den gelben Curcumafarbstoff in tiefes Braun verwandelt, dass ferner sowohl die alkoholische Lösung wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grünesäumter Flamme verbrennen. Die letztere Lösung muss dabei natürlich durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, dass sich flüchtige Aether der Borsäure bilden (Borsäure-Aethyläther, Borsäure-Glycerinäther), welche mit grüner Flamme verbrennen.

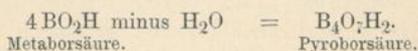
**Prüfung.** Die 2%ige wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert werden; 50 cem einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 50) dürfen durch Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Wohlcharacterisirte, von der normalen Borsäure  $B(OH)_3$  sich ableitende Salze sind so gut wie gar nicht (Magnesiumborat ausgenommen) bekannt.

Auf  $80^\circ C$ . erwärmt, geht die Borsäure unter intramolekularer Wassererspaltung über in Metaborsäure  $BO_2H$ .



Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, welche jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf  $160^\circ$  erhitzt, so lagern sich 4 Moleküle unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetraborsäure  $B_4O_7H_2$ .



Von dieser Säure leiten sich die bekannten borsaurigen Salze ab, welche durch Neutralisiren der Borsäure mit Basen erhalten werden. Das wichtigste ist:

**Natriumpyroborat**,  $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ , *Borax*, *Natrium boracicum*. Kommt natürlich unter dem Namen Tinkal vor und wird entweder durch Reinigung dieses Naturproductes oder durch Sättigen der toscanischen Borsäure mit Natriumcarbonat gewonnen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt der Borax mit 10 Mol.  $H_2O$  in grossen durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkrystallisiren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Er ist in etwa 17 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 Th. siedenden Wassers

löslich. In Glycerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rothes Lackmuspapier; selbst mit Salzsäure angesäuert bräunt sie Curcumpapier. Der Borax färbt die Weingeistflamme an und färbt sich nicht grün, die Färbung tritt aber sofort hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläht er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme), schliesslich schmilzt er zu einem farblosen Glase, welches von vielen Metalloxyden characteristisch gefärbt wird, z. B. von  $\text{CuO}$  blau,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  grün,  $\text{CoO}$  blau,  $\text{MnO}$  violett.

**Prüfung.** Die 2%ige wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie unter Borsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Erden, z. B. Kalk) verändert werden. Beim Ansäuern mit Salpetersäure soll sie nicht aufbrausen (kohlen saure Salze, z. B. Soda) und diese Lösung darf auf Zusatz von Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) höchstens opalisirend getrübt werden, also nur geringe Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. 50 ccm der gleichen wässrigen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Die Borsäure und ihre Salze finden medicinische Anwendung ihrer conservirenden (fäulnisswidrigen) Eigenschaften wegen. Beispielsweise ist der Borax ein Bestandtheil der Tinct. Rhei aquosa, um deren Haltbarkeit zu erhöhen. — In der Technik dient die Borsäure zur Herstellung von Strass (zu künstlichen Edelsteinen), zur Fabrikation von Emailen und Glasuren, als Flussmittel zur Gewinnung mancher Metalle. Borax wird von den Klempnern beim Löthen als Flussmittel benutzt; in der Papierfabrikation und in der Appretur dient er zum Auflösen von Casein.

## Die Kohlenstoffgruppe.

Zu dieser Gruppe pflegt man den Kohlenstoff und das Silicium zu rechnen. Beide Elemente geben Sauerstoffverbindungen von entschieden sauerem Character, z. B.  $\text{CO}_2$  Kohlensäureanhydrid,  $\text{SiO}_2$  Kieselsäureanhydrid. Ihre Hydrate, die Kohlensäure und die Kieselsäure, sind wahre Säuren, denn ihr Wasserstoff ist leicht durch Metalle vertretbar.

### Kohlenstoff.

*Carboneum.* C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande als Diamant und Graphit vor.

Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

Ferner ist er ein wesentlicher Bestandtheil aller dem Thier- und Pflanzenreich entstammenden, sogenannten organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandtheil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Oelen und Pecharten: Petroleum, Ozokerit, Asphalt enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäureanhydrid einen zwar geringen, aber regelmässigen Bestandtheil der atmosphärischen Luft und kommt ausserdem in der Erdrinde in Form von kohlensauern Salzen, z. B. als Kreide, Marmor, Magnesit, Dolomit vor.

In freiem Zustande tritt der Kohlenstoff in verschiedenen Gestalten auf, welche sich auf folgende drei allotrope Modificationen zurückführen lassen: Diamant, Graphit, amorphe Kohle. In allen drei Modificationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise durch keinen gegenwärtig erreichten Hitzegrad verflüchtigt werden konnte. Bei der Verbrennung geben alle drei Modificationen als Endproduct Kohlensäureanhydrid.

a) Diamant wird im Ural, in Ostindien, Australien, Süd-Afrika und Brasilien gefunden. Er ist in farblosem Zustande reiner, krystallisirter Kohlenstoff, die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden. Er krystallisirt im regulären System in den Formen des Rhombendodekaeders und ist meist durchsichtig, wasserhell und farblos, doch giebt es auch gelbe, grüne, blaue, rothe und schwarze Diamanten. Sein spec. Gewicht ist = 3,5. Die Electricität leitet er nicht. Neben dem krystallisirten Bor ist er der härteste unter den bekannten Körpern und fast unerschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäureanhydrid  $\text{CO}_2$ .

Der Diamant ist seiner Härte und seines Lichtbrechungsvermögens wegen sehr geschätzt. Seinen höchsten Glanz erhält er aber erst durch Schleifen mit Diamantpulver oder „Demantbord“. (Bedeutendste Schleifereien in Amsterdam.) Seine Klarheit und Farblosigkeit heissen sein „Wasser“, sein Farbenspiel sein „Feuer“. Die besten Exemplare werden zu Schmucksachen verarbeitet, die minderwerthigen und der Abfall zu Glaserdiamanten und zu Demantbord, die schwarzen auch vielfach zum Durchbohren von Felsen in eigens construirten Bohrern angewendet.

b) Graphit, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, krystallinische Massen, welche stark abfärben. Er kommt in Böhmen, Bayern, Sibirien, Cumberland und anderwärts vor. Sein spec. Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Electricität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff ausserordentlich schwierig und gilt gegenwärtig als unerschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, welche hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Thon gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Ueberziehen von gewissen (Blancard's Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gusseisen mit Kohle und ertheilt ersterem das bekannte, graue, glänzende Aussehen.

c) Amorphe Kohle hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande

bei der Erhitzung vieler organischer Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluss. Sie enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und ausser diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spec. Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im Allgemeinen ist die amorphe Kohle, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektrizität; dichte, compacte Kohlensorten, z. B. die sog. Retortenkohle, leiten die Elektrizität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsen'schen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmateriales unterscheidet man verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Russ, Koks, Holzkohle und Thierkohle besprochen werden sollen.

Russ ist der reinste amorphe Kohlenstoff. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Campher oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von chinesischer Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruss durch Verbrennen von Kienholz. Grosse Mengen werden auch aus Naphthalin und aus Theer in den Russbrennereien fabricirt. Die schlechten Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Anwendung in bedeutenden Mengen zu Buchdruckerschwärze, Lacken, Stiefelwische und als Anstrichfarbe.

Koks sind kleinblasige, graue, metallglänzende Massen, welche durch Erhitzen von Steinkohlen bei Luftabschluss (in Retorten) erhalten werden. Sie brennen schwieriger an wie Steinkohlen und erfordern zum Weiterbrennen auch grösseren „Zug“ als diese. Dafür aber geben sie auch stärkere Hitze und verbrennen ohne Rauch. Eine bedeutende Rolle spielen die Koks beim Hüttenbetrieb, bei dem man sie zum Reduciren der Erze benutzt. Sie haben hier manche Vorzüge vor den Steinkohlen, z. B. enthalten sie keinen Schwefel, können also auch die Kessel und Oefen nicht durch Bildung von Schwefelverbindungen schädigen. — Die bei der Leuchtgasfabrikation erhaltenen Koks eignen sich nicht zum Reduciren der Erze, sie werden grösstentheils als Brennmaterial verbraucht.

Holzkohle wird durch Verkohlung von Hölzern jeder Art in Meilern oder Retorten dargestellt. Die in Meilern erhaltene ist die geschätztere, weil lockerere und porösere. Für die vorzüglichste gilt die Kohle des Lindenholzes, indessen dürften auch andere weiche Holzarten ebenso brauchbare Kohle liefern. Holzkohle, welche für pharmaceutische Zwecke benutzt wird, muss durch Auswaschen mit Salzsäure möglichst von Aschebestandtheilen befreit und schliesslich nochmals gut ausgeglüht werden. — Die Holzkohle hat die Eigenschaft, besonders wenn sie vorher frisch ausgeglüht wurde, Gase, sowie färbende, riechende und schmeckende Substanzen an ihrer Oberfläche zu verdichten. Sie wird daher vielfach zum Entfärben benutzt. Indessen kann man sie bei Substanzen, deren Geruch und Geschmack man erhalten will, z. B. Likören, Parfüms etc., nicht anwenden. Von Wichtigkeit sind auch die antiseptischen Eigenschaften der Kohle, die ihren Gebrauch als Zahnpulver veranlasst haben. Die Hauptanwendung findet die Holzkohle zu schwarzem Schiesspulver.

Thierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluss. Sie enthält fein vertheilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, ausserdem noch grosse Mengen (bis 80%) phosphorsauren Kalkes. Der zum pharmaceutischen Gebrauch bestimmten Thierkohle entzieht man den phosphorsauren Kalk mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluss. Die Thierkohle ist durch hervorragende entfärbende Eigenschaften

ausgezeichnet und hat den Vorzug, weder Geruch noch Geschmack des zu entfärbenden Körpers zu schädigen, bezw. zu entfernen. Sie wird in sehr grossen Mengen zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum*, *Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwiche ebenfalls in grossen Quantitäten verbraucht.

Im Anschluss an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sogenannten fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandtheil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangiren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit.

Torf ist das Product freiwilliger Zersetzung von Vegetabilien. Vorzugsweise sind es sumpfbefligte Pflanzen, namentlich *Hypnum*- und *Sphagnum*-Arten, welche die Torfbildung veranlassen. (*Sphagnum* das Torfmoos.) Der Torf gehört der gegenwärtigen Periode an, und noch heutzutage findet unter günstigen Bedingungen Torfbildung statt.

Man benutzt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin; ferner ist er an Stelle von Stroh zu „Streu“ empfohlen worden (Torfstreu).

Braunkohlen sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Structur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzirung nicht mehr nachzuweisen. Eine geschätzte Braunkohlenart ist der „Jaget“, „Gagat“ oder „Jet“, aus welchem die bekanntesten und beliebtesten Jet-Schmuckgegenstände fabricirt werden.

Die Braunkohlen sind ein geschätztes Brennmaterial. Grosse Mengen werden der trocknen Destillation unterworfen behufs Gewinnung von Paraffin, Solaröl, Photogen; auch Bernsteinsäure wird unter den Producten dieser Destillation gewonnen. (Bedeutende Anlagen dieser Art in der Gegend von Halle.)

Steinkohlen gehören zu den wichtigsten Naturproducten, die bisher in der Erdrinde gefunden wurden. Sie sind die Reste einer längst vergangenen Vegetationsperiode und entstammen vorzugsweise Pflanzen aus der Klasse der Baumfarne, deren Stämme, in mächtigen Schichten übereinander gelagert, sich im Verlaufe der Zeit allmählig zu dem umgewandelt haben, was wir Steinkohle nennen. Die Steinkohlen sind älter als die Braunkohlen, daher in ihrer Zersetzung weiter vorgeschritten. Nur ausnahmsweise lässt sich bei ihnen eine gewisse Structur nachweisen. Die bekanntesten und wichtigsten Lager in Deutschland sind diejenigen in Sachsen, Saarbrücken, Schlesien, Westphalen. England ist gleichfalls mit Steinkohlen reich gesegnet.

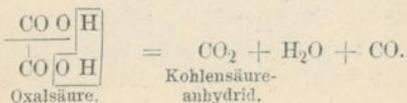
Anthracit ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98%). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Leitfadens sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine ausserordentlich grosse und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin schwierigeres als dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher Brauch geworden, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Capitel unter dem Namen „organische

Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu müssen glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe massgebend, welche in der Einleitung zu dem Capitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Eintheilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, und zwar aus practischen Gründen beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäss empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas complicirten Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfach constituirte Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntniss das Verständniss mancher Verbindungen der im Folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind: das Kohlenoxyd  $\text{CO}$ , das Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$ , die Kohlensäure  $\text{CO}_3\text{H}_2$ , der Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  und die Cyanwasserstoffsäure  $\text{HCN}$ .

**Kohlenoxyd,  $\text{CO}$ .** Bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt. Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Oefen, wenn bei dem Verbrennungsprocess durch vorzeitiges Schliessen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.



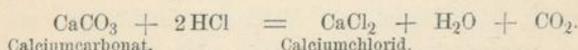
Zur Entfernung des Kohlensäureanhydrids leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid  $\text{CO}_2$  verbrennt. In chemischer Hinsicht ist es ein Reductionsmittel, indem es die Neigung hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in  $\text{CO}_2$  überzugehen. Eingeathmet wirkt es intensiv giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt und mit dem Hämoglobin eine Verbindung eingeht (Kohlenoxydhämoglobin). Gegenmittel: Einathmung frischer Luft.

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Werthigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung  $=\text{C}=\text{O}$  hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten. —

Wir rechnen daher das Kohlenoxyd zu den ungesättigten Verbindungen; vergl. S. 18 u. 93.

**Kohlendioxyd**,  $\text{CO}_2$ , Kohlensäureanhydrid, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04% enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwässern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direct der Erde, z. B. in der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. Natürliche Ausströmungen des Kohlensäuregases heissen „Mofetten“. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) und als Magnesiumcarbonat (Magnesit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Product des thierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeathmet). S. S. 87.

In der Technik wird es meist dargestellt durch Verbrennen von Koks; im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensauren Salzen mit Säuren (Marmor oder Kreide + Salzsäure, oder Magnesit + Schwefelsäure).



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spec. Gewicht, auf Luft bezogen, ist = 1,524. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „flüssiger Kohlensäure“. Dieselbe erzeugt beim Verdampfen so grosse Temperaturerniedrigung, dass sie schliesslich zu fester Kohlensäure, einer weissen, schneeartigen Masse, erstarrt.

Durch Verdampfung flüssigen oder festen Kohlensäureanhydrids wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht. Durch Einwirkung fester Kohlensäure kann beispielsweise Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand übergeführt werden. — Die flüssige Kohlensäure wird ihrer hohen Dampfspannung (hohen Dampftension) wegen neuerdings vielfach als motorische Kraftquelle benutzt (z. B. in Torpedos, Bierdruckapparaten etc.).

In Wasser ist das Kohlensäuregas ziemlich löslich; es ist in allen Quellwässern in gelöster Form enthalten und ertheilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heissen Säuerlinge. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° C. sein gleiches Volumen von Kohlensäuregas und bei 0° C. löst es 1,79 Vol. — 1 Vol. Wasser von 14° C. löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Vol., bei 3 Atmosphären Druck 3 Vol. Kohlensäuregas u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absor-

birte Antheil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Moussiren unserer kohlensäurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämmtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

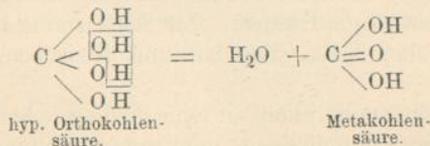
Das Kohlensäureanhydrid erhält im Sprachgebrauch sehr häufig den Namen Kohlensäure. Thatsächlich ist diese Bezeichnung unrichtig. Es ist ein Oxyd des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trockenem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaction, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlensäure in wässriger Lösung wird blaues Lackmuspapier geröthet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein); dies Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die wässrige Lösung das Kohlensäurehydrat  $\text{CO}_3\text{H}_2$  enthält.

Das Kohlensäureanhydrid unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Thiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in specifisch giftigen Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids selbst, sondern darin, dass der zum Verbrennen, zum Lebensprocess nothwendige Sauerstoff fehlt.

Reaction. Das Kohlensäureanhydrid wird daran erkannt, dass es, in klares Kalk- oder Barytwasser eingeleitet, einen weissen Niederschlag von Calciumcarbonat bezw. Baryumcarbonat erzeugt.

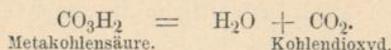
**Kohlensäurehydrat,  $\text{CO}_3\text{H}_2$ , *Acid. carbonicum*.** Wenn, wie in der Einleitung gesagt wurde, Säuren durch Sättigung der Metalloide mit der Hydroxylgruppe — OH entstehen, so müsste die normale Säure des Kohlenstoffs die Formel  $\text{C}(\text{OH})_4$  oder  $\text{CO}_4\text{H}_4$  besitzen. Diese Säure, die Orthokohlensäure, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt, indessen sind in der organischen Chemie Verbindungen bekannt, welche sich unzweifelhaft von diesem Körper ableiten. Derivate dieser Säure aus der unorganischen Chemie sind nicht bekannt.

Die gewöhnlichen kohlensauren Verbindungen leiten sich her von der Metakohlensäure  $\text{CO}_3\text{H}_2$ , welche man sich aus der Orthokohlensäure  $\text{CO}_4\text{H}_4$  durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken kann.

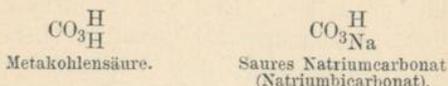


Auch die Metakohlensäure ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es wird aber gegenwärtig angenommen, dass

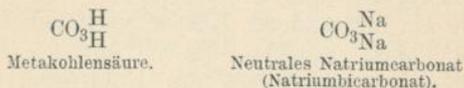
sie in der wässerigen Lösung des Kohlensäureanhydrids enthalten sei. Bei allen Versuchen, die freie Säure zu gewinnen, spaltet sie sich in das Anhydrid und Wasser.



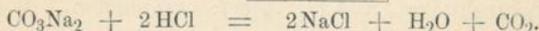
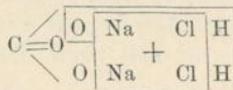
Die Kohlensäure bildet eine grosse Anzahl von Salzen, welche Carbonate genannt werden, und zwar ist sie eine zweibasische Säure; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren giebt sie durch nur theilweise Ersetzung des Wasserstoffs mit Metall saure Salze. Dieselben heissen saure kohlensaure oder doppeltkohlensaure Salze, auch Bicarbonate.



Durch Vertretung beider Wasserstoffatome mittels Metall werden die neutralen Salze erhalten, welche schlechthin auch Carbonate genannt werden.



Versucht man durch Einwirkung einer stärkeren Säure das Kohlensäurehydrat aus einem seiner Salze in Freiheit zu setzen, so zerfällt dasselbe im Momente des Entstehens in Wasser und Kohlensäureanhydrid.



Auf dieses Verhalten des Kohlensäurehydrates sind zurückzuführen: die Darstellung des Kohlensäureanhydrides aus kohlensauren Salzen durch Einwirkung von Säuren, ferner die Bereitung der Saturationen und der Gebrauch der Brausepulver.

Den eben besprochenen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs entsprechen analoge Schwefelverbindungen, welche zum Theil auch bekannt sind.

**Kohlenstoffdisulfid, CS<sub>2</sub>, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum.** Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd CO<sub>2</sub>, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerwärtigen Geruch. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destillirt.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 1,272, Siedepunkt 46°. Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schweflig-

säureanhydrid  $CS_2 + 2O_2 = CO_2 + SO_2$ . Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodiren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, gelben Phosphor, Fette, Oele, Kautschuk, Harze und erfährt daher in der Technik eine weitverbreitete Anwendung, z. B. zur Extraction von Fetten und Oelen aus Knochen und Samen. Eingathmet wirkt er entschieden schädlich; für kleinere Thiere ist er ein tödtliches Gift und wird daher seit einigen Jahren anscheinend mit Erfolg zum Vertilgen der Reblaus (*Phylloxera devastatrix*) benutzt, entweder in freiem Zustande oder in Form von xanthogensaurem Kalium, welches sich im Erdboden allmählig in Schwefelkohlenstoff umsetzt.

Cyanwasserstoffsäure, CNH, Blausäure, *Acidum cyanatum*, *Acidum hydrocyanicum*. Ihren Namen hat diese Säure daher erhalten, weil man sie auffasste als eine Verbindung von Wasserstoff mit der Cyangruppe (Radical)  $-C\equiv N$ . Die Formel für die Cyanwasserstoffsäure ist daher  $H-C\equiv N$ . Bisweilen aber wird sie, weil man für das Radical  $-C\equiv N$  auch das Symbol Cy setzt, auch HCy geschrieben.

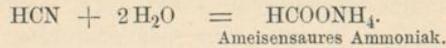
Die Blausäure kommt in den bitteren Mandeln in Form eines Glucosides<sup>1)</sup>, des Amygdalins, vor. Dieses zerfällt unter dem Einflusse von verdünnten Säuren oder Fermenten (ein solches ist die in den bitteren Mandeln gleichfalls enthaltene eiweissartige Substanz, „das Emulsin“) in Zucker, Bittermandelöl (Benzaldehyd) und Blausäure. Es ist dies der Vorgang, der sich bei Darstellung der *Aq. Amygdalar. amar.* abspielt. Das in den Mandeln enthaltene Amygdalin wird beim Einmischen des Mandelpulvers mit Wasser von dem gleichfalls anwesenden fermentartigen Emulsin, wie oben angegeben, zerlegt. Bei der Destillation gehen Blausäure und das Bittermandelöl als flüchtige Substanzen mit den Wasserdämpfen über, während der Rückstand im Wesentlichen aus ausgelaugter Cellulose besteht, welche unter dem Namen „Mandelkleie“, Furfur Amygdalarum, Verwendung findet.

Die *Aq. Amygdal. am.* ist also im Wesentlichen eine Mischung von Bittermandelöl und Blausäure und soll von letzterer 0,1% enthalten.

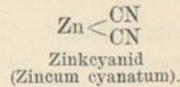
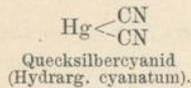
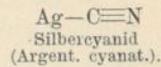
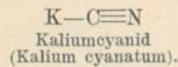
In reinem Zustande wird die Blausäure erhalten durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kalium ferrocyanatum) mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose

<sup>1)</sup> Glucoside sind organische Verbindungen, welche unter dem Einflusse eines Fermentes in Zucker und gewisse andere Substanzen zerfallen.

Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche sich leicht zersetzt und furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegenmittel: frische Luft, Uebergiessen des Kopfes mit kaltem Wasser, und innerlich Chlorwasser, im Nothfalle Chlorkalk.) Wässerige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von ameisen-saurem Ammoniak.



Die Cyanwasserstoffsäure besitzt nur ein einziges Wasserstoffatom und ist daher eine einbasische Säure. Ihre Salze heissen Cyanide (abweichend von der pharmaceutischen Nomenclatur). Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure mit Metall.



Reactionen. Die Blausäure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silbercyanid  $\text{AgCN}$ , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Beim Erhitzen des Cyansilbers bleibt metallisches Silber zurück. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Chlorsilber  $\text{AgCl}$ , welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (Ferr. sulfuric.) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (Liq. ferri sesquichlorati), hierauf mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge, so entsteht nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Berliner Blau. — Dampft man eine neutrale (event. mit Ammoniak neutralisirte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne, so giebt die filtrirte wässerige Lösung des Rückstandes mit einem Tropfen Eisenchlorid (Liq. ferri sesquichlorati) eine intensiv rothe Färbung, welche auf der Bildung von Schwefeleyanammonium (Rhodanammonium) beruht.

### Silicium.

*Silicium.* Si = 28.

Das Silicium (der Kieselstoff) ist in der Natur ausserordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kieselsauren Salzen ist es fast in jedem Ackerboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Bestandtheil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkrystall

(Amethyst und Rauchtopas sind gefärbte Bergkrystalle), Feuerstein, Achat  $\text{SiO}_2$ , ferner in Verbindung mit Thonerde im Thon, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspath, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silicium wird erhalten durch Erhitzen von Siliciumfluorid  $\text{SiF}_4$  mit met. Natrium:  $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$ . Es existirt in zwei allotropen Modificationen, als amorphes und krystallisiertes Silicium. Die amorphe Modification verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxyd, die krystallisirte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliciums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden:

Siliciumdioxyd,  $\text{SiO}_2$ , Kieselsäureanhydrid. Kommt in der Natur vor als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Kiesel, und kann künstlich durch Verbrennen von amorphem Silicium oder durch Glühen der Kieselsäuren erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd ist ein weisses Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure  $\text{HF}$ ) löst es auf. Hierauf beruht die Anwendung der Flusssäure zum Aetzen von Glas. Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kieselsaurer Salze gelöst; die krystallisirten Modificationen werden bei gleicher Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen“). Aus Kieselsäureanhydrid besteht auch die sogenannte Infusorien-erde, welche durch die Kieselpanzer abgestorbener Diatomeen gebildet wird.

Orthokieselsäure,  $\text{Si}_4\text{H}_4$ , ist wie die Orthokohlensäure nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze von ihr. Die Metakieselsäure  $\text{Si}_3\text{H}_2$  wird als gallertartige Masse durch Versetzen eines kieselsauren Salzes mit einer stärkeren Säure ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach einiger Zeit oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modification. Die Metakieselsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als Silikate bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das Kalium-, Natrium- und Bleisilikat. Erstere beiden werden erhalten durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit kohlen-saurem Kalium bzw. Natrium; ihre Lösungen sind unter dem Namen Kaliumwasserglas  $\text{SiO}_3\text{K}_2$  und Natronwasserglas  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  auch in der Pharmacie bekannt. Das Bleisilikat  $\text{SiO}_3\text{Pb}$  wird durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäureanhydrid erhalten und ist ein wesent-

licher Bestandtheil des zu optischen Zwecken benutzten Flintglases. Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäureanhydrid  $\text{SiO}_2$  erhalten.  $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ .

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich nur in geringer Anzahl von der Ortho- und Metakieselsäure her; die meisten deriviren von den complicirter zusammengesetzten Polykieselsäuren, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus mehreren Molekülen Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Im Vorübergehen seien einige derselben angeführt:  $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$  (aus  $\text{SiO}_3\text{H}_2 + \text{SiO}_2$  entstanden),  $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$  (aus  $2\text{SiO}_4\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$  entstanden),  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$  u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Silikate, Bergkrystall, Quarz, Feuerstein u. s. w., finden in der Technik ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Glas, Porzellan, Steingut, Schmuckgegenständen. Natron und Kaliwasserglas dienen als Füllmaterial in der Seifensiederei und werden in der Therapie zur Darstellung von sogenannten Wasserglasverbänden benutzt. Bekannt ist ferner ihre Anwendung zum Kitten von Porzellan- und Glasgegenständen.

## II. Die Metalle.

Wie schon beim Eingange des Capitels über die Metalloide erwähnt wurde, lässt sich weder theoretisch noch practisch eine scharfe Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen ziehen. Daher kommt es denn, dass von einigen Chemikern gewisse Elemente, welche in der Mitte zwischen diesen beiden Klassen stehen, also gleichsam die Verbindungsglieder zwischen ihnen bilden, zu den Metallen gerechnet werden, während sie von anderen unter die Nichtmetalle gezählt werden. Dies gilt besonders vom Antimon, Wismuth, Bor, Zinn. — Trotzdem aber hat sich bis jetzt die Classificirung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle, weil sie sich als practisch bewährte, in ziemlich allen Lehrbüchern erhalten.

Physikalisch sind die Metalle characterisirt durch eine gewisse Härte, durch ihren Glanz und durch ihre Undurchsichtigkeit. Sie sind ferner gute Leiter der Wärme und der Elektricität. Chemisch kennzeichnen sie sich dadurch, dass sie Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von vorzugsweise basischem Character geben. Ihr spec. Gewicht ist ein sehr wechselndes und bewegt sich in sehr grossen Zwischenräumen. So ist z. B. das leichteste Metall das Lithium (spec. Gewicht 0,59), das schwerste das Osmium (spec. Gewicht 21,4).

Diejenigen Metalle, deren spec. Gewicht weniger als 5 beträgt,

werden leichte genannt. Es gehören hierzu Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Chemisch characterisiren die Leichtmetalle sich dadurch, dass sie sich ausserordentlich leicht, schon beim Stehen an der Luft, mit Sauerstoff verbinden — sie müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden — und dass sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit besonderer Energie zersetzen. Ihre Oxyde und Oxydhydrate sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich und haben sehr stark basische Eigenschaften. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser löslichen Sulfiden.

Das spec. Gewicht der Schwermetalle ist höher als 5. Sie verbinden sich nicht so leicht mit dem Sauerstoff und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Sauerstoffverbindungen (Oxyde) sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und besitzen weniger stark basischen Character. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser unlöslichen Sulfiden.

Nach ihrem Verhalten gegen Sauerstoff theilt man die Metalle ein in edle und unedle. Edle Metalle sind solche, welche sich nicht direct mit Sauerstoff verbinden, deren auf Umwegen dargestellte Oxyde bei günstiger Gelegenheit, z. B. beim Erhitzen, ihren Sauerstoff wieder abzugeben suchen. Es werden dazu gerechnet: Quecksilber, Silber, Gold, Platin. Auf dem Verhalten ihrer Oxyde beim Erhitzen beruht die Darstellung des Sauerstoffs beispielsweise aus Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

Die unedlen Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., vereinigen sich leicht direct mit dem Sauerstoff; ihre Oxyde sind auch in höheren Temperaturen beständig.

Allgemeine, wichtige Eigenschaften der Metalle sind ihre Geschmeidigkeit und Zähigkeit. Die meisten, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, lassen sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu dünnem Draht ausziehen; nur einige, wie Wismuth, sind spröde und können deshalb gepulvert werden.

Alle Metalle können durch Hitze geschmolzen werden; viele schon bei relativ niedrigen Temperaturen, wie Blei, Zinn, Wismuth, einige nur bei den höchsten bis jetzt erreichbaren, z. B. Platin nur im Knallgasgebläse.

Hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft der Metalle, sich in flüssigem Zustande mit einander zu Legirungen vereinigen zu lassen. Die Natur der Legirungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. So viel aber steht fest, dass sie nicht in allen Fällen blosse mechanische Mischungen, sondern sehr oft chemische Verbindungen repräsentiren. Letzteres ist beispielsweise für die Legirungen des Silbers mit Blei nachgewiesen. Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen heissen Amalgame. So ist z. B. das bekannte Zinnamalgam eine Legirung von Zinn mit Quecksilber. — Aus den

Amalgamen kann das Quecksilber durch blosses Erhitzen abgeschieden werden. Darauf gründen sich die Verfahren zur Gewinnung einiger Metalle (Silber, Gold) durch Ausziehen mit Quecksilber, ferner die sogenannte Feuervergoldung.

### Die Gruppe der Alkalimetalle.

Zu den Alkalimetallen werden gerechnet die Elemente Kalium, Natrium und Lithium. Dieselben zeigen sowohl im elementaren Zustande als auch in ihren Verbindungen manche Uebereinstimmung.

Die freien Metalle werden schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt, sie zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Energie und müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden.

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

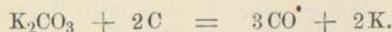
Die Carbonate, Sulfate und Phosphate characterisiren sich durch ihre relativ leichte Löslichkeit in Wasser.

### Kalium.

*Kalium.* K = 39.

Das Kalium kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor, in Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. So findet es sich an Kieselsäure gebunden im Feldspath und im Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume und werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen, in deren Asche sie leicht nachgewiesen werden können. Gewisse Pflanzen, z. B. Buchen, Zuckerrüben, Cichorie, Tabak, sind sehr reich an Kaliumverbindungen. Von den natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen sind besonders wichtig die folgenden, namentlich in Stassfurt sich findenden: Sylvin KCl, Carnallit  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; ausserdem ist das Kalium noch in Form von Kaliumchlorid KCl im Meerwasser enthalten.

Das metallische Kalium wurde im Jahre 1807 von *Davy* durch Zersetzung von Aetzkali mittels des elektrischen Stromes erhalten. Gegenwärtig wird es fabrikmässig in der Weise gewonnen, dass man Weinstein (*Tartarus depuratus*) verkohlt und den kohligen Rückstand, der im Wesentlichen ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und fein vertheilter Kohle ist, aus schmiedeeisernen Gefässen (gebrauchten Quecksilberflaschen) bei Weissgluth destillirt. Die dabei stattfindende Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



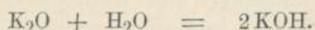
Das gebildete Kalium entweicht dampfförmig und wird unter Steinöl (*Petroleum*) verdichtet. Um es zu reinigen, wird es, mit Steinöl befeuchtet, nochmals rectificirt. Die Darstellung ist nicht ganz ungefährlich, da sich oftmals leicht explodirende Körper bilden.

Das Kalium ist ein silberweisses Metall, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsw weich und lässt sich leicht schneiden, bei 0° ist es spröde, bei 62,5° schmilzt es. Es kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt werden und bildet dann grünliche Dämpfe. An der Luft oxydirt es sich ausserordentlich schnell, so dass dieses Metall im Allgemeinen stets mit einer Schicht von Oxyd bezw. Carbonat (entstanden aus dem Oxyd durch Aufnahme von CO<sub>2</sub> aus der Luft) bedeckt ist; nur ganz frische Schnittflächen haben Metallglanz. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so zersetzt es dasselbe mit grosser Energie, der frei gewordene Wasserstoff entzündet sich und brennt, da stets etwas Kalium verdampft, mit violetter Flamme.

Bei dem Experimentiren mit Kalium ist die allergrösste Vorsicht anzuempfehlen, da dieses Metall noch mehr wie das Natrium zu Explosionen neigt; durch umhergespritzte Kaliumstückchen hervorgebrachte Wunden heilen ausserordentlich schwierig; sogar das Einathmen von Kaliumdämpfen, die sich bei solchen Operationen stets entwickeln, ist schädlich und kann unangenehme Affectionen der Athmungsorgane im Gefolge haben. — Aufbewahrung unter Petroleum.

Die Salze des Kaliums lassen sich sämmtlich vom Kaliumoxyd K<sub>2</sub>O ableiten; in ihnen tritt das Kalium durchweg als einwerthiges Element auf.

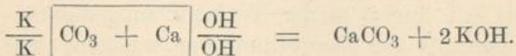
Kaliumoxyd, K<sub>2</sub>O, wird erhalten durch Erhitzen von metallischem Kalium in trockener Luft und bildet eine graue krystallinische Masse, die sich in Wasser zu Kaliumhydroxyd auflöst.



Für den Pharmaceuten hat dieser Körper nur theoretisches Interesse.

Kaliumhydroxyd, KOH, *Kalium hydricum* oder *causticum*, Aetzkali.

Zur Darstellung dieses Präparates werden 2 Th. Potasche in 12 Th. Wasser gelöst. Man lässt einige Tage absetzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein leinenes Colatorium, erhitzt sie zum Sieden und trägt nun allmählig einen Brei aus 1 Th. frischgebranntem Aetzkalk und 4 Th. Wasser ein. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust. Der dabei stattfindende Vorgang ist folgender: Das Kaliumcarbonat (die Potasche) und der Aetzkalk wirken in der Weise aufeinander ein, dass sich unlösliches Calciumcarbonat und lösliches Kaliumhydroxyd bilden.



Kaliumcarbonat. Calciumhydroxyd.

Man lässt nun einige Tage bei möglichstem Luftabschluss absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie ein. Das Eindampfen kann anfangs

in eisernen Gefässen geschehen, muss aber, weil eine concentrirte Kaliumhydroxydlösung Eisen aufnimmt, schliesslich in silbernen Gefässen zu Ende geführt werden. Um die letzten, sehr hartnäckig anhaftenden Spuren Wasser zu entfernen, wird das trockne Salz bis zum Schmelzen erhitzt (in silbernen Kesseln) und das zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte meist in silberne oder versilberte Lapisformen ausgegossen. Es kommt dann als Kalium causticum fusum in baculis in Form dicker Stangen in den Handel und bildet weisse, sehr hygroscopische, die thierische Haut stark ätzende Massen. — Das gewöhnliche Kalium causticum des Handels wird aus roher Potasche und rohem Aetzkalk dargestellt und enthält die in diesen Rohproducten enthaltenen Verunreinigungen, im Wesentlichen Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat. Für die meisten technischen Zwecke ist ein solches Präparat vollkommen ausreichend; zum Medicinal- und analytischen Gebrauche jedoch darf nur ein fast reines Kalihydrat angewendet werden. Man kann es erhalten, indem man reine Potasche und reinen Aetzkalk (*Calcaria usta e marmore*) zur Darstellung benutzt. Viel bequemer jedoch lässt sich dieses reinere Präparat auf folgende Weise erlangen: Man löst käufliches Aetzkali in möglichst wasserfreiem Alkohol, lässt einige Zeit absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, destillirt die Hauptmenge des Alkohols ab, bringt den Rückstand zur Trockne und schmilzt ihn. Man erhält so ein fast reines Aetzkali, da die Verunreinigungen sich in Alkohol nicht lösen (Kali causticum alkohole depuratum).

**Prüfung.** Werden 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20) mit 2 ccm conc. Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich keine braune Zone bilden (Salpetersäure). — Ein zu hoher Gehalt an Chlorkalium wird in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Silbernitrat, ein zu hoher Gehalt an schwefelsaurem Kalium in der auf gleiche Weise angesäuerten Lösung durch Barytnitrat nachgewiesen. Geringe Mengen dieser Verunreinigungen sind gestattet. Ueber die Gehaltsbestimmung, s. Maassanalyse.

Das Aetzkali ist ein sehr empfindlicher Körper; er zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich durch letztere allmählig in Kaliumcarbonat. Man muss das Aetzkali daher in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahren. Zweckmässig ist es, die Stopfen der Gefässe mit Paraffin zu überziehen.

Der *Liquor Kali caustici* des Arzneibuchs, gewöhnlich Aetzkalkalilauge oder Kalilauge genannt, ist eine 15procentige Lösung von Aetzkali in destillirtem Wasser, welche zweckmässig durch Auflösen des geschmolzenen Präparates dargestellt wird. Das spec. Gewicht der Lösung soll 1,126—1,130 betragen. Die Prüfung erfolgt genau so, wie es oben für das feste Kaliumhydrat angegeben wurde. Auch dieses Präparat ist sorgfältig aufzubewahren, um so mehr, als durch Hineinfallen von Staub leicht eine Verunreinigung mit Ammoniak verursacht wird. Man entfernt diese event. durch Aufkochen der Kalilauge.

Das Aetzkali findet in der Technik ausgedehnte Verwendung; insbesondere dient es zur Darstellung der weichen oder Kaliseifen.

In chemischer Beziehung ist es eine starke Base. Es bläut rothes Lackmuspapier und bildet mit allen Säuren wohlcharacterisirte Salze. Die wässrige Lösung hat stark ätzende Eigenschaften, zer-

stört die Haut, Cellulose etc. und kann daher nicht durch Papier, wohl aber durch Asbest oder Glaswolle filtrirt werden. Uebrigens greift eine concentrirte Kalilauge bei längerer Einwirkung selbst Glas an.

**Kaliumchlorid**,  $KCl$ , Chlorkalium, *Kalium chloratum*, kommt in der Natur als Sylvin und, mit Magnesiumchlorid verbunden, im Carnallit ( $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$ ) vor. In reinem Zustande wird es dargestellt durch Neutralisiren von reinem Kaliumcarbonat mit reiner Salzsäure. Es ist in trockenem Zustande ein weisses, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das in der Medicin aber nur selten Verwendung findet.

Bromkalium und Jodkalium sind bereits bei Brom S. 62 und Jod S. 64 besprochen worden.

**Kaliumsulfat**,  $K_2SO_4$ , *Kalium sulfuricum*, kommt in einigen Mineralwässern, z. B. denen von Carlsbad, vor und wird in reinem Zustande erhalten durch Neutralisiren von Kaliumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet harte, weisse Krystalle, die in 10 Th. kaltem und 4 Th. siedendem Wasser löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Das käufliche Salz wird als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen und enthält stets geringe Mengen von Calcium- und Natriumverbindungen, die letzteren sind leicht durch die gelbe Flammenreaction zu erkennen.

**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung reagire neutral (Unterschied von dem sauren Kaliumsulfat). — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoff (Dunkelfärbung = Blei oder Kupfer), noch durch Ammonoxalat (weisser N. = Kalk) noch durch Silbernitrat (Chlorkalium) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (sofortige Blaufärbung = Eisen).

Ausser diesem neutralen Kaliumsulfat existirt noch ein saures Kaliumsulfat  $KHSO_4$ , Kaliumbisulfat, *Kalium bisulfuricum*. Man erhält es durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf die meisten Kaliumverbindungen, z. B. Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid u. a. Es reagirt stark sauer und giebt beim Glühen  $SO_3$  ab.

**Kaliumnitrat**,  $KNO_3$ , *Kalium nitricum*, Salpeter, kommt fast überall, aber nur in geringen Mengen, im Ackerboden vor. Es bildet sich stets, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kaliumcarbonat verwesen. Die Darstellung des Kalisalpeters geschah früher fast ausschliesslich in den sogenannten Salpeterplantagen, welche vorzugsweise in den warmen Gegenden, wo der Fäulnissprocess viel schneller als in kalten Zonen verläuft, angelegt wurden:

Stickstoffhaltige thierische Abfälle, wie Blut, Fleisch, Horn, Haare u. a., werden mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen

gemischt zu grossen Haufen aufgeschüttet und von Zeit zu Zeit mit Urin oder Mistjauche angefeuchtet. In Folge der Verwesung der stickstoffhaltigen thierischen Abfälle bei Gegenwart von Kaliverbindungen bildet sich auf diese Weise allmählig Salpeter. Nach 2—3 Jahren wird die obere Schicht dieser Haufen entfernt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, welche neben Kaliumnitrat noch die Nitate des Calciums und des Magnesiums enthält, wird mit Kaliumcarbonat versetzt, bis diese Verunreinigungen in Form von Carbonaten ausgefällt sind. Aus der Salpeterlösung erhält man durch Eindampfen den „Rohsalpeter“, welcher meist eine bräunliche Farbe besitzt und mit Chlorkalium, Natriumsulfat und Natriumnitrat verunreinigt ist. Zum pharmaceutischen Gebrauche darf nur ein ganz reiner Salpeter verwendet werden. Man erhält ihn aus dem Rohproduct durch mehrfache gestörte Krystallisation aus heissem Wasser (Raffiniren).

Der reine Salpeter gelangt in den Handel entweder in Form grosser, säulenartiger Krystalle oder als schneeweisses, zartes Krystallmehl. Letzteres bakt, falls es nicht ganz rein, sondern mit Natronsalpeter verunreinigt ist, zu grossen Klumpen zusammen.

Er löst sich in etwa 4 Th. kaltem Wasser und weniger als 0,5 Th. siedendem Wasser, in Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung giebt, mit einem Ueberschuss von Weinsäure versetzt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium und nimmt beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung eine braunschwarze Färbung (durch die vorhandene Salpetersäure bewirkt) an.

**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch durch Baryumnitrat (weisse Trübung oder N. von Sulfaten herrührend), noch durch Silbernitrat (weisser N. Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Giebt man in ein mit Schwefelsäure ausgespültes Probirrohr 1 ccm conc. Schwefelsäure und streut 0,1 g Kaliumnitrat darauf, so darf die Säure hierdurch nicht gefärbt werden. (Grünfärbung zeigt chlorsaures Kali an.)

Der Salpeter findet in der Technik eine ausgedehnte Anwendung. Die Hauptmenge wird zur Darstellung des (nicht rauchfreien) Schiesspulvers, welches aus Salpeter, Kohle und Schwefel besteht, verbraucht. Die Versuche, den billigeren Natronsalpeter zur Schiesspulverfabrikation zu benutzen, scheiterten daran, dass dieser letztere Körper sehr leicht Feuchtigkeit anzieht.

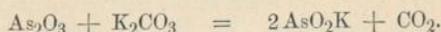
Gegenwärtig werden übrigens grosse Mengen Kalisalpeter gewonnen durch Umsetzung des billigeren Natronsalpeters mit Potasche oder mit Kaliumchlorid.



Kaliumnitrit,  $\text{KNO}_2$ , *Kalium nitrosum*, salpetrigrsaures Kalium erhält man durch Schmelzen des salpetersauren Kaliums, am besten unter Zusatz eines leicht oxydirbaren Metalls, z. B. Blei oder Zink. Die Schmelze wird mit Alkohol ausgezogen, welcher

nur das Kaliumnitrit löst. Mit Säuren giebt dieses Salz, wie alle Nitrite, freies Salpetrigsäureanhydrid  $N_2O_3$ . Das Kaliumnitrit ist übrigens stets in den bisweilen noch als Handverkaufsartikel vorrätigen Salpeterkügelchen, *Kalium nitricum rotulatum*, enthalten.

Kaliummetarsenit,  $KAsO_3$ , *Kalium arsenicosum*, arsenigsäures Kalium, kann erhalten werden durch Sättigen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Kaliumcarbonatlösung. Es bildet den wirksamen Bestandtheil des *Liq. Kalii arsenicosi*.



Kaliumsiliat,  $K_2SiO_3$ , *Kalium silicicum*, wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid (Quarz, Feuerstein etc.) mit Kaliumcarbonat erhalten. Die wässrige Lösung heisst Kali-Wasserglas. Ihre Anwendung zum Kitten und zu Verbänden etc. beruht darauf, dass durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Kaliumcarbonat allmählig wieder freie Kieselsäure abgeschieden wird, welche nach und nach in eine in Wasser unlösliche Modification übergeht.

Kaliumcarbonat,  $K_2CO_3$ , kohlen-saures Kalium, Potasche, bildet den Hauptbestandtheil der Asche aller Landpflanzen und wurde früher ausschliesslich durch Auslaugen derselben mit Wasser gewonnen. Besonders reich an Kaliumcarbonat ist die Asche des Buchenholzes, der Zuckerrüben, des Tabaks und der Weintrester. Je nach dem Reinheitsgrade werden verschiedene Sorten von Potasche unterschieden.

*Kalium carbonicum crudum*, rohe Potasche. Die Gewinnung derselben aus Holz-asche ist natürlich nur in solchen Gegenden lohnend, in denen das Holz einen relativ niedrigen Werth hat, also z. B. in Mähren, Ungarn, Illyrien, Russland, Nordamerika u. s. w.

Die geschätzteste Potasche war bis vor wenig Jahren die aus Illyrien stammende. Sie wird dort in der Weise gewonnen, dass man Holz-asche, namentlich Buchenasche, mit Wasser bis zur Erschöpfung auslaugt und die roh filtrirte Lauge durch Eindampfen concentrirt. Die weniger leicht löslichen Salze, wie Kaliumsulfat, Kaliumphosphat, lässt man auskrystallisiren und dampft die an Kaliumcarbonat verhältnissmässig reichen Mutterlaugen bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanzen in Flammöfen erhitzt, bis er eine annähernd ungefärbte weisse Masse darstellt. — Die so gewonnene rohe Potasche, *cineres clavellati*, wird noch warm in Fässer abgefüllt und als illyrische Potasche in den Handel gebracht. Sie bildet weisse, oder grünlichweisse (von einem Gehalt an Mangan herrührend) zusammengesinterte Massen, welche stellenweise durch beigemengte Kohle etwas grau gefärbt sind. Sie enthält durchschnittlich etwa 80% Kaliumcarbonat, ausserdem noch Natriumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und geringe Mengen Kieselsäure.

Deutsche, polnische und russische Potaschen stehen im Werth der illyrischen meist nach.

Gegenwärtig ist jedoch die Production von Potasche nicht ausschliesslich mehr auf die Gewinnung aus den Holz-aschen angewiesen. Man hat vielmehr

gelernt, das Kaliumcarbonat, und zwar in erheblich reinerem Zustande, als Nebenproduct einiger Industrien und endlich auch aus den in reichlicher Menge vorkommenden mineralischen Kaliumsalzen zu gewinnen.

**Potasche aus Schlempekohle.** Bei der Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrüben scheidet sich der concentrirte Zuckersaft in zwei Theile, einen krystallisirenden, die *Moscowade*, welcher aus Rohrzucker besteht, und einen nicht krystallisirenden, die *Melasse*, welche neben Zucker namentlich die anorganischen Salze (Kaliumsalze) der Rüben enthält. Durch Gährung der Melasse gewinnt man aus dem in ihr enthaltenen Zucker Alkohol (*Melasse-spiritus*). Der nach dem Gährungs- und Destillationsprocess hinterbleibende Rückstand, die *Schlempe*, ist reich an Kaliumverbindungen und wird gewöhnlich auf Potasche verarbeitet. Zu diesem Zwecke bringt man sie zur Trockne. Durch Glühen des Rückstandes erhält man die sog. *Schlempekohle*, der man durch Auslaugen mit Wasser die Potasche entzieht. Die so gewonnene Potasche enthält bis zu 95% Kaliumcarbonat.

**Potasche aus Schafwollschweiss.** Die Schafwolle giebt an Wasser neben einem eigenthümlichen Fette (Wollfett, in reinem Zustande *Lanolin* genannt) erhebliche Mengen von Kaliumverbindungen ab. Da die Wolle vor ihrer Verarbeitung von dem Fett unter allen Umständen durch einen Waschprocess befreit werden muss, so bildet sie eine Quelle zur Gewinnung nicht unbedeutender Mengen von Potasche. Die Waschwässer der Wollwäscheereien werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert beim Glühen Leuchtgase und Potasche.

**Mineralische Potasche.** Durch die Bemühungen von *Vorster* und *Grüneberg* ist es gelungen, nach einem dem *Leblanc'schen* Sodaprocess ähnlichen Verfahren das in *Stassfurt* in reichen Lagern vorkommende Kaliumchlorid in Potasche umzuwandeln (s. *Soda*). Das auf diese Weise gewonnene Product ist verhältnissmässig rein und enthält bis zu 95% Kaliumcarbonat.

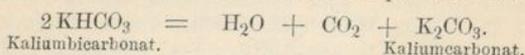
Die rohe Potasche des Arzneibuches bildet ein weisses, trocknes, körniges Pulver oder weisse Salzmassen, welche in gleichviel Wasser fast vollkommen löslich sind. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Die 5%ige Lösung giebt auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure unter Aufbrausen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. An Kaliumcarbonat soll die rohe Potasche mindestens 90% enthalten. Ueber die maassanalytische Bestimmung s. *Maassanalyse*.

Den Anforderungen des Arzneibuches wird eine aus Holzäsche gewonnene Potasche im Durchschnitt überhaupt nicht genügen. Die aus Schafwollschweiss und Schlempekohle dargestellte dürfte in den meisten Fällen, die mineralische Potasche dagegen stets probehaltig sein.

*Kalium carbonicum purum*, Kaliumcarbonat, reine Potasche. Aus der rohen Potasche lässt sich durch Umkrystallisiren reines Kaliumcarbonat nicht gewinnen; die verunreinigenden Salze (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumcarbonat) begleiten das Kaliumcarbonat hartnäckig und lassen sich wohl etwas vermindern, aber nie ganz entfernen. So wurde früher ein *Kalium carbonic. dep.* genanntes Präparat gewonnen, indem man rohe Potasche mit

zur völligen Auflösung unzureichenden Mengen Wasser behandelte und die Lösungen nach dem Absetzen und Filtriren eindampfte; dasselbe enthielt jene Verunreinigungen in geringerem Maasse, konnte auf diesem Wege aber nicht völlig von ihnen befreit werden. — Sehr leicht dagegen gelingt die Darstellung eines reinen Kaliumcarbonates durch Glühen von reinem Kaliumbicarbonat.

**Darstellung.** In einer Porzellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel wird reines Kaliumbicarbonat in dünner Schicht ausgebreitet und unter Umrühren erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen.



Diese Methode ist darum sehr vortheilhaft, weil Kaliumbicarbonat leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Bevor sich diese Darstellungsweise einbürgerte, wurde das Kaliumcarbonat aus Weinstein gewonnen. Ein Gemisch von 2 Th. Weinstein und 1 Th. Kalisalpeter wurde zu einem Haufen aufgeschüttet und entzündet. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung lieferte beim Eindampfen Kaliumcarbonat, welches man mit dem Namen *Kalium carbonicum e Tartaro* zu bezeichnen pflegte. Indessen enthalten so dargestellte Präparate stets etwas Cyankalium, welches sich durch Einwirkung der ausgeschiedenen Kohle auf die Salpetersäure des Kaliumnitrates bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bildete.

Das Kaliumcarbonat des pharmaceutischen Gebrauches ist ein weisses Salz, welches sich in einem gleichen Theil Wasser zu einer klaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflöst. In Alkohol ist es unlöslich. In 100 Th. soll es mindestens 95 Th. reines Kaliumcarbonat enthalten. Die wässrige Lösung giebt beim Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

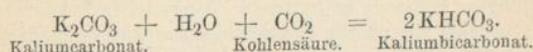
**Prüfung.** Eine kleine Probe des Salzes auf Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, soll derselben sofort eine violette Färbung ertheilen, die Flamme darf nicht längere Zeit gelb gefärbt erscheinen (Natriumcarbonat). Die 5%ige wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Braunfärbung = Kupfer oder Blei, Schwarzfärbung = Eisen). — Wird 1 ccm der 5%igen Lösung in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gegossen, so muss ein gelblichweisser Niederschlag von Silbercarbonat entstehen, der sich bei gelindem Erhitzen nicht dunkler färben darf (unterschwefligsaure Salze; dieselben geben beim Erwärmen mit Silbernitrat braunschwarzes Schwefelsilber  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). — Mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung gemischt und gelinde erwärmt, hierauf mit Salzsäure übersättigt, darf Blaufärbung nicht entstehen (Cyankalium, welches unter diesen Bedingungen Berliner Blau bildet). — 2 ccm einer mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes dürfen, nach Vermischen mit 2 ccm conc. Schwefelsäure und Ueberschichtung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht geben (Kaliumnitrat). — Die 5%ige Lösung mit Essigsäure übersättigt, darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (weisser N. = Zink) noch durch Baryumnitratlösung (weisser N. = Schwefelsäure) verändert, noch nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten mehr als opalisirend getrübt werden (Chlor). — 20 ccm der wässrigen,

mit Salzsäure übersättigten Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rothfärbung = Kupfer). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

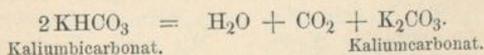
Die Potasche findet in der Technik ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Darstellung von Kaliumhydrat bezw. Kalilauge, ferner als Ausgangsproduct für die verschiedensten Kaliumverbindungen, z. B. gelbes Blutlaugensalz. Grosse Mengen dienen in der Glasfabrikation zur Herstellung des schwer schmelzbaren (Kali-)Glases.

*Liquor Kalii carbonici.* Eine filtrirte Lösung von 11 Th. reinem Kaliumcarbonat in 20 Th. Wasser wird erforderlichen Falles durch Verdünnen mit Wasser auf ein spec. Gewicht von 1,330—1,334 gebracht. 3 Th. der Lösung enthalten 1 Th. Kaliumcarbonat. Eine farblose, klare Flüssigkeit, die auf Reinheit, wie unter Kalium carbonicum pur. angegeben, zu prüfen ist.

Kaliumbicarbonat,  $\text{KHCO}_3$ , *Kalium bicarbonicum*, saures kohlen-saures Kalium, wird durch Einleiten von reiner Kohlensäure in eine mässig concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat erhalten.



Das gebildete Kaliumbicarbonat fällt, da es in Wasser weniger löslich ist wie das Kaliumcarbonat, als krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Kaliumbicarbonat bildet farblose, luftbeständige, nicht hygroskopische Krystalle, welche sich in etwa 4 Th. Wasser langsam auflösen. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Wird es mit Säuren zusammengebracht, so erfolgt Kohlensäureentwicklung unter stürmischem Aufbrausen. — Ein Ueberschuss von Weinsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Die wässrige Lösung giebt beim Erhitzen bis zum Sieden Kohlensäure ab, indem das Kaliumbicarbonat in Kaliumsesquicarbonat übergeht. Es sind daher Lösungen von Kaliumbicarbonat stets bei mittlerer Temperatur anzufertigen. Beim Glühen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Kaliumcarbonat.



**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung darf, mit Essigsäure übersättigt, weder durch Baryumnitratlösung (weisser N. = Schwefelsäure) noch durch Schwefelwasserstoffwasser (weisser N. = Zink, dunkler N. = Kupfer, Blei) verändert und nach Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt werden (Chloride, die in Spuren zugelassen sind). — 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung dürfen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

## Reactionen auf Kaliumverbindungen.

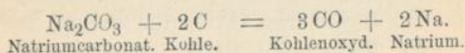
Alle Kaliumverbindungen färben, auf einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme gebracht, diese violett. — Ferner geben alle Kaliumverbindungen, mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt, einen in Wasser schwer löslichen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (*Kalium bitartaricum* oder *Tartarus depuratus*). Zum Gelingen dieser Reaction ist aber unbedingt ein Ueberschuss von Weinsäure erforderlich, da das neutrale weinsaure Kalium (*Kalium tartaricum*) in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. — Mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallisirten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid,  $K_2PtCl_6$ , der in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol oder Aether aber nicht löslich ist.

## Natrium.

Natrium. Na = 23.

Das Natrium ist in der Natur weit verbreitet. Es bildet als Kochsalz NaCl einen wesentlichen Bestandtheil des Meerwassers und kommt in mächtigen Lagern, die wahrscheinlich durch Austrocknen von Meeren entstanden sind, als Steinsalz vor. Ausserdem ist es in vielen Silicaten und in dem auf Island vorkommenden Kryolith  $AlF_3 \cdot 3NaF$  enthalten.

Das metallische Natrium wurde auf gleiche Weise wie das Kalium von *Davy* zuerst erhalten und wird analog dem Kalium durch Glühen eines innigen Gemisches von kohlensaurem Natrium mit Kohle in eisernen Gefässen (Quecksilberflaschen) gewonnen.



Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium durchaus ähnlich, schmilzt bei  $95^{\circ}$  und verwandelt sich bei Rothgluth in einer sauerstofffreien Atmosphäre in einen farblosen Dampf. Wasser wird durch Natrium gleichfalls schon in der Kälte zersetzt; der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nur dann, wenn man die Bewegung des Natriumstückchens (welche Abkühlung bedingt) hemmt. Die Flamme des Wasserstoffs erscheint durch flüchtige Natriumverbindungen gelb gefärbt. Vergl. S. 33.

Das Natrium findet ausgedehnte Verwendung in der synthetischen Chemie; in der Technik wird es vorzugsweise zur Darstellung von metallischem Aluminium benutzt. Aufbewahrung: vorsichtig unter Steinöl.

Die Salze des Natriums lassen sich von dem Oxyd  $\text{Na}_2\text{O}$  ableiten; in ihnen allen fungirt das Natriumatom einwerthig.

Natriumoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$ , wird durch Erhitzen von metall. Natrium mit Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome erhalten:  $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ . Durch Wasseraufnahme geht es in Natriumhydroxyd über:



Natriumhydroxyd,  $\text{NaOH}$ , *Natrium hydricum* oder *causticum*, Aetznatron, wird, wie beim Aetzkali genauer angegeben ist, auf analoge Weise durch Kochen einer Lösung von Natriumcarbonat mit Aetzkalk erhalten. Es wird in bedeutenden Mengen bei der Sodafabrikation als Nebenproduct gewonnen. In seinen Eigenschaften steht es dem Aetzkali sehr nahe, und beide Präparate werden in der chemischen Analyse im Allgemeinen promiscue angewendet (s. S. 143).

Das Arzneibuch hat als *Liquor Natri caustici* eine Lösung von Aetznatron in Wasser recipirt, welche bei einem spec. Gewicht von 1,168—1,172 etwa 15% Natriumhydroxyd enthält. Die Untersuchung auf Reinheit geschieht, wie unter Kali causticum angegeben.

Natriumsuperoxyd, *Natrium hyperoxydatum*,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , wird durch Verbrennen von Natrium im Sauerstoffstrome dargestellt und bildet ein weisses Pulver. Es giebt die Hälfte seines Sauerstoffs sehr leicht ab, wirkt daher oxydirend. Es entzündet schon bei blosser Berührung viele organische Verbindungen, ferner Phosphor u. dergl. und ist mit grösster Vorsicht, etwa wie Kaliumchlorat (s. S. 60) zu behandeln. Es wird zur Zeit fabrikmässig hergestellt.

Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , *Natrium chloratum*, Chlornatrium, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet und zu 2—3% im Meerwasser enthalten. Es findet sich ferner in mächtigen Lagern (bei Stassfurt, Wieliczka und Cordova) als Steinsalz und ist in Auflösung enthalten in den aus solchen Lagern austretenden Quellen oder Salzsoolen (z. B. Salzkammergut, Reichenhall, Halle).

Gewinnung. 1. In den sog. Salzgärten aus dem Meerwasser. Dieses Verfahren lässt sich mit Vortheil nur an den in warmen Gegenden gelegenen Meeresküsten ausführen. Man lässt zur Zeit der Fluth Meerwasser in breite flache Bassins (Salzgärten) abfliessen und überlässt es dort der freiwilligen Verdunstung. — 2. Steinsalz wird, namentlich wenn es sehr rein vorkommt, entweder hüttenmännisch abgebaut oder durch einen Auslaugungsprocess gewonnen. Man bohrt zu letzterem Zwecke in die Steinsalzlager grosse Löcher und füllt sie mit Wasser. Wenn das Wasser sich nach einiger Zeit mit Chlornatrium gesättigt hat, wird es ausgepumpt und durch Gradiren das Kochsalz gewonnen. Durch Gradiren wird auch das Kochsalz aus den Salzsoolen dargestellt.

3. Die Salzsoolen enthalten meist nicht so viel Kochsalz, dass dessen

Gewinnung durch directes Abdampfen (mittels Feuerung) lohnend wäre. Man concentrirt daher die Soolen von dem Abdampfen in den Gradirwerken.

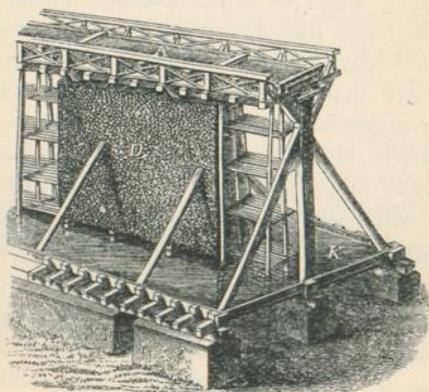
Letztere bestehen aus hohen Gestellen (Fig. 21), in welchen Reisigbündel D aufgeschichtet sind. Mittels eines Pumpwerkes wird die Soole in den Kasten A oberhalb der Reisigwände hinaufgehoben und sickert langsam durch die Reiser nach unten hindurch.

Da der Wind zu den Gradirwerken von allen Seiten freien Zutritt hat, und die Soole auf diese Weise der Luft eine sehr grosse Oberfläche darbietet, so erfolgt erhebliche Verdampfung, und die in den unteren Kasten K abfließende Soole ist concentrirter als die oben zugeführte. Nöthigenfalls wird das Gradiren wiederholt; schliesslich werden die concentrirten Soolen durch Abdampfen auf freiem Feuer zur Krystallisation gebracht.

Das Kochsalz des Handels ist nie ganz rein, sondern enthält stets Natriumsulfat und Magnesiumchlorid. Ein mit letzterem verunreinigtes Kochsalz fühlt sich feucht an und klumpt leicht zusammen.

Ganz reines Kochsalz stellt man am bequemsten dar, indem man in eine filtrirte gesättigte Kochsalzlösung gasförmige Salz-

Fig. 21.



säure leitet. Das in Salzsäure schwer lösliche Kochsalz fällt als feines Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren völlig rein erhalten.

Das reine Kochsalz bildet würfelige Krystalle oder ein aus solchen bestehendes trocknes, krystallinisches Pulver. Es löst sich in 2,7 Th. Wasser mittlerer Temperatur; eigenthümlich ist es, dass heisses Wasser nicht erheblich mehr Kochsalz löst als kaltes. In Alkohol ist es unlöslich. Der Geschmack des Kochsalzes ist der bekannte salzige, der uns dasselbe als ein geradezu unentbehrliches Genussmittel erscheinen lässt. Eine kleine Menge Kochsalz in die nichtleuchtende Flamme eingeführt, ertheilt derselben eine charakteristische gelbe Färbung. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid  $\text{AgCl}$ ,

der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber löslich ist.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung sei neutral. (Saure Reaction kann von freier Salzsäure, alkalische von Natriumcarbonat herrühren.) — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (schwarzer N. = Kupfer, Blei, weisser N. = Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weisser N. = Strontium- oder Baryumsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (Natriumjodid, welches das Kochsalz bisweilen begleitet; das Eisenchlorid setzt Jod in Freiheit. — 20 ccm der 5%igen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau)

Das Kochsalz ist ein für das Leben ganz unentbehrlicher Körper. Enorme Quantitäten werden als würzende Zugabe zu Speisen, d. h. als Genussmittel verbraucht. Die gänzliche Entziehung des Kochsalzes übt auf den thierischen Organismus einen schädigenden Einfluss aus. Thiere, welchen man lange Zeit Kochsalz vorenthalten hatte, stürzten sich, wenn es ihnen alsdann wieder gereicht wurde, mit förmlicher Gier auf dasselbe und vertilgten es in aussergewöhnlichen Mengen (Salzhunger der Thiere). Uebrigens wird fast die Gesamtmenge des dem Organismus zugeführten Kochsalzes durch den Urin wieder abgeschieden (cf. Wasser S. 50). — In der Technik findet es gleichfalls eine ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Gewinnung von Soda und Salzsäure und zum Aussalzen der Seifen und Farbstoffe. Zu letzterem Zwecke wird denaturirtes Kochsalz zu niedrigem Preise verkauft. Physiologische Kochsalzlösung enthält 0,2% Kochsalz.

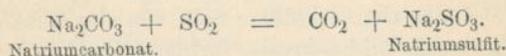
Natriumbromid, NaBr, *Natrium bromatum*, Bromnatrium, wird dem Bromkalium analog (s. dieses S. 62) entweder durch Auflösen von Brom in heisser Natronlauge und Glühen des trocknen Rückstandes mit Kohle, oder durch Umsetzung einer Eisenbromürbromidlösung ( $\text{Fe}_3\text{Br}_8$ ) mit Natriumbicarbonat erhalten. Bei mittlerer Temperatur krystallisirt es in schiefen rhombischen Säulen mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus heissen Lösungen erhält man es wasserfrei in würfeligen Krystallen.

Nach dem Arzneibuche soll es ein weisses, an trockner Luft beständiges, krystallinisches Pulver sein, das sich in 1,2 Th. Wasser oder 5 Th. Weingeist löst. Mittels eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheilt es dieser eine intensiv gelbe Färbung. Durch ein blaues (Kobalt-)Glas betrachtet, darf die Flamme nur vorübergehend rothviolett erscheinen. (Die violette Kaliumflamme wird von dem blauen Glase durchgelassen, die gelbe Natriumflamme aber zurückgehalten; es ist also hier auf einen zu hohen Gehalt an Kaliumbromid Rücksicht genommen.) Wird die wässrige

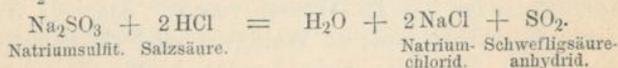
Lösung mit wenig Chlorwasser und etwas Aether geschüttelt, so färbt sich der letztere rothgelb durch das in Freiheit gesetzte Brom.

**Prüfung.** Wird zerriebenes Bromnatrium auf einer weissen Porzellanfläche ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, so darf es sich nicht augenblicklich gelb färben (Natriumbromat; nach einiger Zeit entsteht auch bei einem ganz reinen Präparat Gelbfärbung in Folge der Oxydation durch die Luft). — Natriumbromid auf feuchtes, rothes Lackmuspapier gebracht, darf dieses an den Berührungsstellen nicht sofort bläuen (Natriumcarbonat). — Die 5%ige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei), noch durch Baryumnitratlösung (weisser N. = Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung = bromsaures Natrium  $\text{NaBrO}_3$ ; weisser N. = Baryumsalze, weil das Bromnatrium bisweilen auch aus Baryumbromid und Natriumsulfat dargestellt wird) verändert werden. — 5 ccm der wässerigen Lösung, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung vermischt, hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (Natriumjodid; das Eisenchlorid setzt etwa vorhandenes Jod, nicht aber Brom in Freiheit). — 20 ccm der 5%igen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — Ueber Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Natriumsulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , *Natrium sulfurosum*, schwefligsaures Natrium, wird durch Sättigen einer concentrirten Natriumcarbonatlösung mit Schwefligsäureanhydrid erhalten und bildet farblose Prismen, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten.



Dieses Salz entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefligsäureanhydrid  $\text{SO}_2$ .

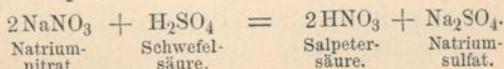


Aus diesem Grunde ist es von dem Arzneibuche als bequemer Ersatz der schwefligen Säure unter die Reagentien aufgenommen worden.

Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , *Natrium sulfuricum*, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*). Dieses Salz wird im Grossen durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure dargestellt,



und in der Grosstechnik bei vielen Operationen als Zwischen- oder Nebenproduct gewonnen, z. B. bei der Sodafabrikation nach dem *Leblanc'schen* Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure.



Geringe Menge eines ganz reinen Präparates stellt man zweckmässig durch Sättigung von reinem Natriumcarbonat mit verdünnter reiner Schwefelsäure dar.

Lässt man eine Lösung von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so scheiden sich aus ihr grosse, durchsichtige Prismen von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  ab; es ist das im Handel gewöhnlich unter dem Namen Glaubersalz vorkommende Präparat. Dieses Salz zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser ein interessantes Verhalten. Das Maximum seiner Löslichkeit in Wasser liegt nämlich bei  $33^\circ \text{C}$ . Bei dieser Temperatur lösen 100 Th. Wasser 327 Th. des mit  $10\text{H}_2\text{O}$  krystallisirenden Salzes. Unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit bedeutend ab. So lösen 100 Th. Wasser bei  $30^\circ$  nur 200 Th., bei  $50^\circ$  nur 263 Th. dieses Salzes. Eine bei  $33^\circ \text{C}$ . gesättigte Lösung von Natriumsulfat nennt man eine übersättigte. Sie zeigt beim blossen Stehen keine Neigung zum Krystallisiren. Bringt man in dieselbe aber einen festen Körper hinein, rührt man also z. B. mit einem Glasstabe um, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem aus kleinen Glaubersalzkryställchen bestehenden dicken Brei. — Bei  $10^\circ \text{C}$ . krystallisirt bisweilen aus solchen übersättigten Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Das von dem Arzneibuche aufgenommene Präparat ist das unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltene Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Es bildet grosse farblose Krystalle von salzigem, kühlendem Geschmack, die an der Luft leicht verwittern. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem oder 0,3 Th. Wasser von  $33^\circ$  oder 0,4 Th. siedendem Wasser (s. vorher) auf; in Weingeist sind sie unlöslich. Eine Probe des Salzes färbt die nicht leuchtende Flamme gelb; in der wässerigen Lösung erzeugt Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat.

**Prüfung.** Wird 1 g zerriebenes Natriumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde Braunfärbung nicht eintreten (Arsen, welches aus der zur Bereitung benutzten Schwefelsäure stammen könnte). — Die 5%ige Lösung sei neutral (saure Reaction = freie Schwefelsäure, alkalische = Natriumcarbonat) und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei) noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung verändert (weisser N. = Magnesiumsalze, z. B. Bittersalz). Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf sie innerhalb 5 Minuten eine Veränderung nicht erleiden (weisse Trübung = Chloride, besonders Chlornatrium). — 20 ccm der 5%igen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

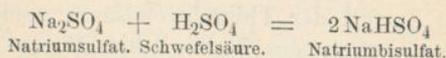
Da das krystallisirte Natriumsulfat an der Luft sehr leicht verwittert, d. h. sein Krystallwasser zum Theil abgibt, so ist es in gut

verschlossenen Gefässen an einem kühlen Standorte, am besten im Keller aufzubewahren.

*Natrium sulfuricum siccum.* Gröblich zerstossenes Natriumsulfat (von grossen Krystallen herrührend, nicht von dem fein krystallisirten Glaubersalz) wird einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es mit weissem Pulver bedeckt erscheint und dann bei 40—50° C. getrocknet, bis es etwa die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat. Alsdann schlage man es durch ein Sieb.

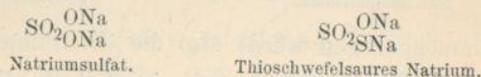
Dieses Präparat entspricht der Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; da es aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht, so ist es sorgfältig verschlossen aufzubewahren. Ist zu verwenden, wenn *Natrium sulfuricum* zu Pulvermischungen verschrieben wird.

Natriumbisulfat,  $\text{NaHSO}_4$ , saures Natriumsulfat, wird erhalten durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf das neutrale Salz,

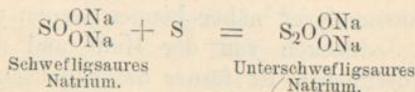


Es unterscheidet sich von dem neutralen Salz durch seine saure Reaction. Medicinische Verwendung hat dieser Körper bisher nicht gefunden.

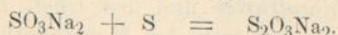
Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Natriumhyposulfit, *Natrium thiosulfuricum* oder *subsulfurosum*, unterschwefligsaures Natrium. Dieses Salz lässt sich, wie schon bei der gleichnamigen Säure (s. S. 83) ausgeführt wurde, auffassen entweder als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt ist (daher auch der Name Natriumthiosulfat),



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

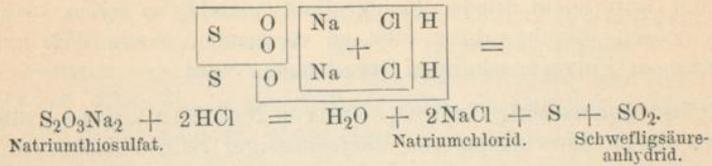


Für die letztere Auffassung spricht namentlich die Bildungsweise dieses Salzes. Man erhält es durch Kochen der wässrigen Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel.

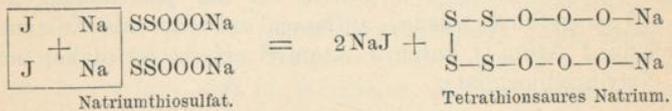


Fabrikmässig gewinnt man das Natriumthiosulfat durch freiwillige Oxydation der beim *Leblanc'schen* Process erhaltenen Sodarückstände an der Luft bei Gegenwart von Natriumsalzen (Natrium-

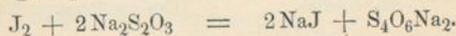
carbonat oder Natriumsulfat). Das gebildete Natriumthiosulfat wird mit Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirt aus wässriger Lösung mit 5 Mol. Wasser sehr leicht in reinem Zustande und bildet säulenförmige, durchsichtige, etwas feucht sich anfühlende Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Sie sind dem Verwittern nicht ausgesetzt. Mit Säuren behandelt giebt das Natriumthiosulfat, wie alle Salze der Thioschwefelsäure, nicht die freie Thioschwefelsäure, wie man erwarten sollte, sondern die letztere zerfällt im Momente des Entstehens in Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Wasser.



Auf diesen Zerfall der Thioschwefelsäure sind denn auch die chemischen Eigenschaften des Natriumthiosulfates zurückzuführen. Es ist ein energisches Reductionsmittel (wie  $\text{SO}_2$ ) und führt z. B. die Halogene, Chlor, Brom, Jod in ihre Wasserstoffverbindungen über. Besonders wichtig ist namentlich das Verhalten des Natriumthiosulfates freiem Brom und Jod gegenüber. Letztere werden durch dasselbe unter Bildung von Bromnatrium, bezw. Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium entfärbt, z. B.



Zusammengezogen würde also die Gleichung lauten:



Auf dieser Reaction beruht die Anwendung des Natriumthiosulfates in der Jodometrie, eine Untersuchungsmethode, die wir in dem Capitel „Maassanalyse“ näher kennen lernen werden, sowie zur Entfernung von Jodflecken von der Haut und aus Geweben etc. Als wichtig hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft des Natriumthiosulfates, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber aufzulösen unter Bildung löslicher Doppelsalze, z. B.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{AgNa}$ .

Im Arzneibuch dient das Natriumthiosulfat nur zur Darstellung des *Liquor Natrii thiosulfurici* und des *Ungt. Kalii jodati*. In der Medicin wird es, abgesehen von der Homöopathie, kaum verwendet. Um so grösser ist aber seine Anwendung in der Technik. Der Pharmaceut benutzt es, um Jodflecken zu entfärben, in der Photographie dient es zum Entfernen des nicht reducirten Chlor-, Brom-

und Jodsilbers, in der Bleicherei wird es unter dem Namen „Antichlor“ benutzt, um das den Geweben anhaftende Chlor vermöge seiner reducirenden Eigenschaften unschädlich zu machen, d. h. in Salzsäure überzuführen.

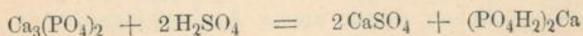
**Natriumnitrat**,  $\text{NaNO}_3$ , *Natrium nitricum*, Natronsalpeter, Chilialpeter, cubischer Salpeter. Dieses Salz wird aus dem an der Grenze zwischen Peru und Chili vorkommenden rohen Chilialpeter durch mehrfache Krystallisation in reinem Zustande erhalten. Es bildet durchsichtige, farblose Rhomboëder, die in 1,2 Th. Wasser, auch in 50 Th. Weingeist löslich und mehr als der Kalialpeter gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Es ist ein heftiges Blutgift; es erzeugt Methämoglobin.

**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, wie Arsen, Kupfer etc.). — Nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit darf weder durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumverbindungen) eine Trübung entstehen. — Die 5%ige Lösung darf weder durch Silbernitratlösung (Chlornatrium), noch durch Baryumnitratlösung (Natriumsulfat) innerhalb 5 Minuten verändert werden. — 5 ccm derselben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, dürfen nicht sofort blau gefärbt werden (Natriumnitrit). — 20 ccm der gleichen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

Der Chilialpeter findet in der Technik ausgedehnte Verwendung zur Darstellung von Salpetersäure und Schwefelsäure und von Kalialpeter. Sehr grosse Quantitäten werden auch als Düngematerial verbraucht. Zur Fabrikation von Schiesspulver eignet es sich seiner hygroscopischen Eigenschaften wegen nicht.

**Natriumphosphat**,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , *Natrium phosphoricum*, phosphorsaures Natrium. Von den drei möglichen Salzen der Phosphorsäure (s. S. 105),  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ ,  $\text{PO}_4\text{HN}_2$ ,  $\text{PO}_4\text{Na}_3$ , hat das Arzneibuch das Dinatriumorthophosphat  $\text{PO}_4\text{HN}_2$  aufgenommen. Dasselbe ist das beständigste unter den Natriumsalzen der Phosphorsäure und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Kleinere Mengen können durch Neutralisiren von Natriumcarbonat mit Phosphorsäure erhalten werden. Fabrikmässig wird das Salz aus den Knochen wie folgt dargestellt:

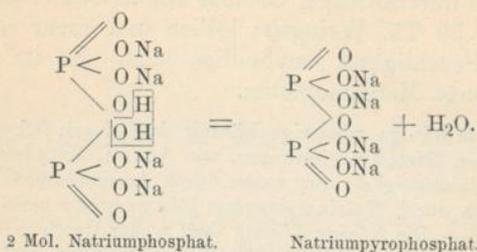
Knochenasche, welche im Wesentlichen aus tertiärem Calciumphosphat  $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$  besteht, wird mit Wasser angerührt und unter Zusatz von  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes conc. Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung, welche neben freier Schwefelsäure Phosphorsäure und primäres Calciumphosphat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



von dem abgeschiedenen Calciumsulfat (Gips) durch Filtration getrennt. Nach einigen Tagen neutralisirt man in der Siedhitze das saure Filtrat mit Natrium-

carbonat, wobei der Kalk als Calciumcarbonat ausfällt, während Natriumphosphat und Natriumsulfat in Lösung bleiben. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst das Natriumphosphat aus, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Natriumphosphat krystallisirt mit 12 Mol.  $H_2O$  in grossen durchsichtigen Prismen, die an der Luft leicht verwittern, und ist in 4—5 Th. Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst, verliert dann sein Krystallwasser und geht bei  $300^{\circ}$  unter extramolekularer Wasserabspaltung in Natriumpyrophosphat  $P_2O_7Na_4$  über.



Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch und giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak leicht löslich ist.

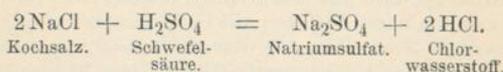
**Prüfung.** Die 5%ige wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, z. B. Blei, Kupfer, ferner Arsen); mit Salpetersäure angesäuert darf sie nicht aufbrausen (Natriumcarbonat) und alsdann durch Baryumnitrat (Natriumsulfat), oder durch Silbernitrat nach 3 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. Letztere Reaction wird die Gegenwart von Natriumchlorid anzeigen, da Silberphosphat durch den Zusatz von Salpetersäure in Lösung bleibt. — Wird 1 g zerriebenes Natriumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = metall. Arsen, aus der zur Bereitung benutzten Schwefelsäure stammend).

**Natriumcarbonat,  $Na_2CO_3$ , Natrium carbonicum,** kohlen-saures Natrium, Soda. Dieses wichtige Salz kommt vielfach, z. B. in einigen Mineralwässern natürlich vor. In manchen Gegenden, z. B. in Ungarn und Aegypten, wittert es stellenweise aus dem Erdboden aus; es findet sich ferner in den sog. Natronseen Aegyptens; ausserdem ist es in der Asche sämmtlicher am Meeresstrande und im Meere wachsenden Pflanzen, namentlich in den zu der Gattung *Salsola* und *Salicornia* gehörenden Arten enthalten. (Die Binnengewächse enthalten meist Kaliumverbindungen.) Aus der Asche dieser Strandpflanzen, welche an der Küste der Normandie Varech, in Spanien Barilla, in England Kelp hiess, wurde bis zum Jahre 1793 die Soda im Wesentlichen durch einen Auslaugungsprocess gewonnen. Die Menge Soda jedoch, welche so producirt und consumirt wurde, war, wie leicht begreiflich, des beschränkten Rohmaterialies wegen

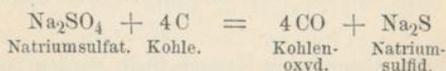
eine verhältnissmässig geringe, und in allen Fällen, wo es irgend anging, wurde statt der Soda die damals wohlfeilere Potasche in Anwendung gezogen, z. B. bei der Fabrikation der Seife und des Glases. — Während der ersten französischen Revolution trat in dem holzarmen Frankreich in Folge stockender Zufuhr vom Auslande ein fühlbarer Mangel an Potasche ein, die französische Regierung erliess daher einen Aufruf an die französischen Chemiker, zu versuchen, Soda auf künstliche Weise aus leicht beschaffbarem Material darzustellen, um Frankreich so vom Auslande unabhängig zu machen.

Schon im Jahre 1794 wurde der seitens der Regierung hierzu eingesetzten Commission unter anderen von einem Sodafabrikanten *Leblanc* ein Verfahren zur Darstellung von Soda aus Kochsalz vorgelegt, welches sich als ausserordentlich zweckmässig erwies und sehr bald allgemeine Annahme erlangte. *Leblanc* selbst endete schliesslich in einem Armenhause, wo er, wahnsinnig geworden, sich selbst entlebte.

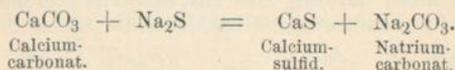
1. *Leblanc-Soda*. Die Darstellung der Soda nach dem *Leblanc'schen* Verfahren ist eine verhältnissmässig einfache: Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ) wird durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt.



Das trockene Natriumsulfat wird alsdann mit Kohle und Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein) gemengt und in Flammöfen geglüht, wobei folgende zwei Reactionen stattfinden: Die Kohle reducirt das Natriumsulfat zu Natriumsulfid, indem sie selbst zu Kohlenoxyd verbrennt,



und das so gebildete Natriumsulfid setzt sich mit dem vorhandenen Calciumcarbonat zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat um.

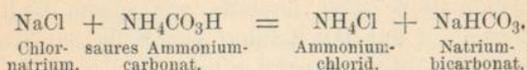


Die aus den Flammöfen kommende „Sodaschmelze“ besteht im Wesentlichen aus Soda und einer unlöslichen Verbindung von Calciumsulfid mit Calciumoxyd, ausserdem enthält sie noch geringe Mengen anderer Schwefelsalze. Die Schmelze wird nun zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgelaugt. (Bei Anwendung von warmem Wasser bilden sich durch Wechselwirkung des Calciumoxydes und Natriumcarbonates nicht unbedeutende Mengen Aetznatron.) Dabei wird nur das Natriumcarbonat gelöst, während die in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumoxyd mit Calciumsulfid  $\text{CaO} \cdot \text{CaS}$  — der Sodarückstand — zurückbleibt. Die aus der Natriumcarbonatlösung auskrystallisirende Soda wird, um Transportkosten zu sparen, meist sofort zur Trockne gebracht und kommt als calcinirte Soda in den Handel.

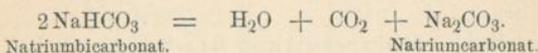
Als Nebenproducte werden bei dem *Leblanc'schen* Sodaprocess gewonnen: Salzsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz entsteht und in hohen Coaksthürmen oder in einem System von *Wolff'schen* Flaschen oder Krügen condensirt wird; ferner thioschwefel-

saure (unterschweifligsaure) Salze, welche sich durch freiwillige Oxydation des Sodarückstandes an der Luft bilden. In einigen Fabriken gewinnt man auch freien Schwefel aus den Sodarückständen wieder und verarbeitet die Calciumverbindungen und die Salzsäure auf Chlorkalk.

2. Ammoniak-Soda. Besonders lästig bei dem *Leblanc'schen* Sodaprocess war früher<sup>1)</sup> das Auftreten der vielen Nebenproducte. Die Versuche, die letzteren zu vermeiden, sind schliesslich von Erfolg gekrönt worden, und gegenwärtig beginnt der *Leblanc'sche* Sodaprocess durch das sog. Ammoniak-soda verfahren, welches besonders von dem Belgier *Solvay* ausgebildet wurde, verdrängt zu werden. Letzteres beruht darauf, dass eine conc. Chlornatriumlösung sich mit saurem Ammoniumcarbonat bei gesteigertem Druck unter Bildung von Ammoniumchlorid zu saurem Natriumcarbonat umsetzt.



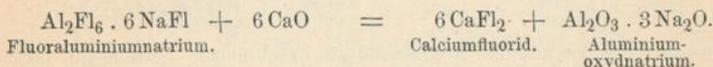
Das in Wasser schwer lösliche saure kohlensaure Natrium fällt als Krystallmehl aus und wird durch Glühen in neutrales Natriumcarbonat (Soda) umgewandelt.



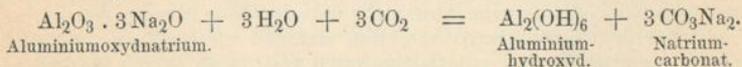
In der Praxis gewinnt man die Kohlensäure durch Glühen von Kalkstein (Calciumcarbonat), also auf sehr billige Weise, und verwandelt das gebildete Chlorammonium durch Erhitzen mit Calciumcarbonat (Kalkstein, Kreide) wieder in kohlensaures Ammonium, so dass theoretisch wenigstens die nämliche Menge Ammoniumcarbonat unbegrenzte Quantitäten Kochsalz in Soda überzuführen vermag.

Versuch. Man versetze 200 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung mit 30 ccm Liq. Ammonii caustici duplex und leite Kohlensäure im Ueberschuss ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein aus Natriumbicarbonat bestehender Niederschlag aus.

3. Kryolith-Soda. Bedeutende Mengen Soda werden auch noch aus dem Kryolith, einem auf Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, aus Fluoraluminium und Fluornatrium  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaFl}$  bestehenden Mineral gewonnen. Der gemahlene Kryolith wird mit Aetzkalk geglüht. Es bilden sich hierbei unlösliches Calciumfluorid und leichtlösliches Aluminiumoxydnatrium.



Die Schmelze wird gepocht, mit Wasser ausgelaugt und in die Lösung Kohlensäureanhydrid eingeleitet, wodurch sich kohlensaures Natrium bildet, das in Lösung bleibt, und Aluminiumhydroxyd, das sich unlöslich abscheidet.



Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes wird das reine Natriumcarbonat gewonnen; es krystallisirt bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Gegenwärtig bleibt die Leblanc-Soda gerade durch Verwerthung ihrer Nebenproducte (Salzsäure, Chlorkalk) concurrenzfähig gegenüber der Ammoniak-soda.

licher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) in grossen farblosen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft leicht verwittern. Es löst sich in 1,5 Th. kaltem oder 0,2 Th. siedendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt salzig bitter und reagirt stark alkalisch; auf Zusatz von Säuren zu derselben entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen.

**Prüfung.** Das reine, krystallisirte Natriumcarbonat soll 37 %, also die theoretische Zahl wasserfreies Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthalten. — Die 2 %ige wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkler, schwarzer N. = Kupfer, Blei, Eisen), oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff (Kupfer schwarz, Zink weiss), oder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert werden. — Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf auf Zusatz von Silbernitrat nach Verlauf von 10 Minuten nur schwach opalesciren (Chloride). — Mit Natronlauge erwärmt, darf das Salz Ammoniakgeruch nicht entwickeln (ammoniakhaltige Soda, aus dem Ammoniakverfahren herstammend). Ueber die Gehaltsbestimmung, s. Maassanalyse.

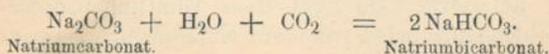
*Natrium carbonicum siccum*, entwässertes Natriumcarbonat. Reine krystallisirte Soda wird einer Temperatur von nicht über 25° C. ausgesetzt, bis sie oberflächlich verwittert ist. Dann lässt man sie bei 40—50° C. stehen, bis sie die Hälfte ihres Gewichtes an Wasser verloren hat, und schlägt das erhaltene Pulver durch ein Sieb. Das Präparat besitzt die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an und ist daher wohl verschlossen aufzubewahren.

*Natrium carbonicum crudum*, Soda, ist dem reinen Präparat sehr ähnlich, kommt aber meist in bedeutend grösseren Krystallen als dieses in den Handel. Es soll mindestens 32 % wasserfreies Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthalten. Im Uebrigen hat es dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende reine Natriumcarbonat, ist aber durch wechselnde Mengen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Eisenverbindungen, bisweilen auch durch Arsen verunreinigt.

Die Soda findet im Haushalt und in fast allen chemischen Industriezweigen ausgedehnte Verwendung. Namentlich wird sie bei der Seifenfabrikation zur Darstellung von Aetznatron und bei der Glasfabrikation in grossen Quantitäten verbraucht.

Primäres Natriumcarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ , *Natrium bicarbonicum*, saures kohlen-saures oder doppelkohlensaureres Natron.

**Darstellung.** Man erhält das officinelle Präparat, indem man weite Gefässe mit einer conc. Lösung von reinem Natriumcarbonat anfüllt und in diese reines Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Letzteres wird unter Bildung von saurem kohlen-saurem Natrium absorhirt.



Das in Wasser schwerer lösliche Natriumbicarbonat setzt sich krusten-förmig an den Wandungen der Gefässe ab; es wird durch Abspülen mit destil-

lirtem Wasser von dem anhaftenden Natriumcarbonat befreit und bei Lufttemperatur, am besten im Kohlensäurestrom, getrocknet.

Es bildet weisse, luftbeständige krystallinische Massen, bezw. Krusten von schwach alkalischem Geschmack und ist in 13,8 Th. Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser in Natriumcarbonat. Auch in wässriger Lösung giebt es beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Natriumsesquicarbonat (andert halbfach kohlen-saures Natrium) über. Daraus ergibt sich die Regel, dass Lösungen von Natriumbicarbonat stets auf kaltem Wege zu bereiten sind. Es ist ferner darauf hinzuweisen, dass zur Darstellung des Pulvers stets die lufttrockenen Krystalle zu verwenden sind; jede künstliche Erwärmung des Natriumbicarbonates ist zu vermeiden, weil sie Verluste an Kohlensäure zur Folge hat.

**Prüfung.** Eine kleine Probe, in eine nichtleuchtende Flamme eingeführt, soll dieser gelbe Färbung ertheilen. Durch ein Kobaltglas betrachtet soll die Flamme höchstens vorübergehend röthlich gefärbt erscheinen (Kaliumverbindungen). — 1 g Natriumbicarbonat, im Probirrohre erhitzt, darf Ammoniakgeruch nicht entwickeln (etwa gegenwärtiges Ammoniak würde zeigen, dass das Präparat nach dem *Solvay'schen* Sodaverfahren hergestellt wurde, s. S. 162). — 100 Th. des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Salzes dürfen nach dem Glühen nicht mehr als 63,8 Th. Rückstand hinterlassen. (Ein grösserer Rückstand würde auf Verunreinigung durch wasserfreies Natriumcarbonat hinweisen, welches beim Glühen Kohlensäure nicht verliert.) — Die wässrige, mit Essigsäure übersättigte Lösung des Natriumbicarbonates (1 = 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Braunfärbung = Blei oder Kupfer, weisse Trübung = Zink) und durch Baryumnitratlösung höchstens erst nach 2 Minuten schwach opalisirend getrübt werden (Spuren von Natriumsulfat). — Die mit überschüssiger Salpetersäure hergestellte Lösung (1 = 50) soll klar sein, auf Zusatz von Silbernitratlösung nach 10 Minuten nicht mehr als eine weissliche Opalescenz zeigen (Spuren von Chloriden); durch Eisenchloridlösung darf sie nicht roth gefärbt werden (Rhodanverbindungen). — Die bei 15° ohne Umschütteln erhaltene Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 ccm Wasser darf, auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung, nicht sofort geröthet werden; jedenfalls soll eine entstehende schwache Röthung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwinden (Natriumbicarbonat röthet Phenolphthalein nicht, Natriumcarbonat röthet es). 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist gestattet.

*Natrium bicarbonicum anglicum*, Bullrich's Salz. Unter diesem Namen kommt im Handel ein Präparat vor, welches die Proben des Arzneibuches niemals aushält, gleichwohl aber in vielen Apotheken vorrätzig gehalten werden muss. Man gewinnt es, indem man in Gähräumen von Brennereien oder Brauereien etc. Gemische von trockner und krystallisirter Soda, in dünnen Schichten ausgebreitet, aufstellt. Die bei dem Gährungsprocess sich entwickelnde Kohlensäure wird von dem Natriumcarbonat aufgenommen und verwandelt dieses allmählig in anderthalbfach kohlen-saures Natrium der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{O}_8\text{Na}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , d. h. eine Ver-

bindung von Natriumbicarbonat mit Natriumcarbonat  $2(\text{CO}_3\text{HNa}) + \text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — In neuerer Zeit kommt auch nach dem *Solvay*-schen Verfahren durch Umsetzung von saurem Ammoniumcarbonat mit Kochsalz dargestelltes Natriumsesquicarbonat unter obigem Namen in den Handel. — Das englische Natriumbicarbonat ist durch Kochsalz, Ammoniaksalze, Natriumcarbonat und Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Arsen mehr oder weniger verunreinigt, daher vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Dagegen kann es für die Veterinärpraxis und für technische Zwecke, z. B. zur Butterfabrikation, verwendet werden.

**Natriumsilicat**,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , kieselbares Natrium. Das der angegebenen Formel entsprechende Salz wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Kieselsäure und Natriumcarbonat:  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{SiO}_3\text{Na}_2$ . Es ist in Wasser löslich und reagiert stark alkalisch.

*Liquor Natrii silicici*, Natron-Wasserglas. Das Präparat des Arzneibuches wird erhalten durch Schmelzen von 1 Mol. Natriumcarbonat mit 4 Mol. Kieselsäure, worauf der entstehende Glasfluss in Wasser gelöst wird. Es ist Natriumtetrasilicat und entspricht der Formel  $\text{SiO}_3\text{Na}_2 + 3\text{SiO}_2$ . Die Lösung des D. A. B. hat ein spec. Gewicht von 1,3—1,4 und enthält 33 % des angeführten Salzes gelöst. Eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction. Auf Zusatz von Säuren wird sie gallertartig durch Ausscheidung von Kieselsäurehydrat  $\text{SiO}_3\text{H}_2$ .

**Prüfung.** 1 ccm Wasserglaslösung, mit 10 ccm Wasser vermischt und mit Salzsäure angesäuert, darf nicht aufbrausen (Natriumcarbonat) und auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (Metalle). — Verreibt man gleiche Theile Wasserglaslösung und Spiritus, so muss sich ein körniges, nicht aber ein breiiges oder schmieriges Salz abscheiden (Natriummono- und -disilicat, welche stärker alkalisch sind als das Tetrasilicat) und die abfiltrirte Flüssigkeit darf Lackmuspapier nicht blau färben (Natronhydrat).

#### Reactionen auf Natriumverbindungen.

Alle Natriumverbindungen färben, auf Platindraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv gelb. — Concentrirte neutrale Lösungen von Natriumsalzen geben mit einer Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium einen voluminösen weissen Niederschlag von saurem pyrantimonsaurem Natrium  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Lithium.***Lithium.* Li = 7.

Das Lithium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber überall nur in geringen Mengen vor. Es ist bisher gefunden im Lepidolith, ferner in einigen Mineralquellen, z. B. denen von Weilbach, Assmannshausen, Salzbrunn, ferner in der Tabaksasche und in der Asche der Runkelrüben.

Das metallische Lithium wird aus dem Lithiumchlorid durch Elektrolyse gewonnen. Es ist ein silberweisses Metall, das durch Sauerstoff ebenso wie Kalium und Natrium ungemein leicht oxydirt und daher unter Steinöl aufbewahrt wird. Sein spec. Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste unter den Metallen und etwa halb so schwer wie Wasser. Beim Erhitzen verbrennt es mit intensiv weissem Licht (die Lithiumsalze färben die Flamme carmoisinroth!) zu Lithiumoxyd  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Von den Salzen des Lithiums sind hervorzuheben das Lithiumcarbonat und Lithiumphosphat.

Lithiumcarbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , *Lithium carbonicum*, wird durch Fällen conc. Lithiumsalzlösungen (Lithiumchlorid) mit kohlen-saurem Natrium als ein zartes, weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten. In kohlen-säurehaltigem Wasser ist es ziemlich gut löslich. Man verordnet es daher in der Medicin zweckmässig in kohlen-säurehaltigem (Selters- oder Soda-) Wasser gelöst. Seine medicini-sche Anwendung verdankt dieses Präparat der Eigenschaft, Harn-säure zu lösen. Es gilt daher als Specificum bei Gicht.

Prüfung. Die mit Hülfe von Salpetersäure bewirkte wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Baryumnitrat (weisser N. = Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (weisser N. = Chloride), noch nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser (schwarzer N. = Eisen) oder durch Ammoniumoxalatlösung (weisser N. = Calciumoxalat) verändert werden. — 0,2 g Lithiumcarbonat, in 1 ccm Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, müssen einen in 3 ccm Weingeist löslichen Rückstand geben. (Das gebildete Lithiumchlorid ist in Weingeist löslich, Chlorkalium und Chlornatrium würden unlöslich sein.) — Ueber die maassanalytische Bestimmung, s. Maass-analyse.

Lithiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , wird durch Fällen von conc. Lithiumsalzlösungen mit Natriumphosphat als weisses, schwer lösliches Pulver erhalten. Es dient zur analytischen Erkennung der Lithiumverbindungen.

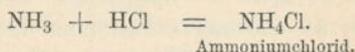
#### Reactionen auf Lithiumverbindungen.

Alle Lithiumverbindungen färben, auf Platindraht in die nicht-leuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv carmoisinroth.

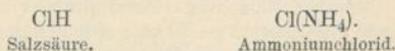
### Ammoniumverbindungen.

Das Ammoniak wurde schon frühe wegen seiner Aehnlichkeit mit den Alkalien diesen angereicht und mit dem Namen „flüchtiges Laugensalz“ bezeichnet. Seine Aehnlichkeit mit den Alkalien äussert sich in manchen Punkten. Abgesehen davon, dass die wässrige Lösung des Ammoniaks stark basische Eigenschaften besitzt, welche dieselbe mit den Lösungen der Hydroxyde der fixen Alkalien (Kalihydrat, Natronhydrat) vergleichen lassen, zeigen auch die Salze, welche sich vom Ammoniak ableiten, viele Uebereinstimmung mit den analogen von Kalium, Natrium und Lithium. Endlich vereinigt sich auch das Ammoniak mit dem Quecksilber zu einer Verbindung, dem „Ammoniumamalgam“, welches viele Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Kalium- und Natriumamalgam zeigt.

Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak direct und giebt wohlcharacterisirte Salze, so z. B.

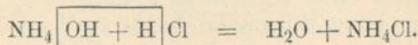


Diese Thatsache lässt sich anscheinend mit der in der Einleitung gegebenen Erklärung nicht in Einklang bringen, dass ein Salz dadurch entstehe, dass der Wasserstoff der Säuren durch Metalle vertreten wird. — Eine solche Vertretung liegt hier unbedingt nicht vor. Es war daher von jeher das Capitel der Ammoniaksalze eines der meist umstrittenen und ist es bis zum heutigen Tage geblieben. Gegenwärtig fasst man die Zusammensetzung der Ammoniaksalze in der Weise auf, dass man annimmt, sie entstünden dadurch, dass der Wasserstoff der Säuren durch das einwerthige Radical  $\text{NH}_4$ , d. h. durch die wie ein einwerthiges Elementaratom fungirende Atomgruppe  $\text{NH}_4$ , welche der Ammoniumrest genannt wird, vertreten wird. Es leitet sich nach dieser Annahme das Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  von der Salzsäure  $\text{HCl}$  in der Weise ab, dass das Wasserstoffatom der letzteren durch den einwerthigen Rest  $\text{NH}_4$  vertreten wird.



Um die Bildung der Ammoniaksalze durch directe Vereinigung des Ammoniakgases  $\text{NH}_3$  mit Säuren zu erklären, nimmt man an, das Ammoniak  $\text{NH}_3$  bilde, bevor es die Verbindung eingehe, mit dem Wasserstoff der Säuren erst das Radical  $\text{NH}_4$ , welches letztere dann sofort den Säurerest bindet.

In wässrigen Ammoniaklösungen nimmt man die Existenz des hypothetischen Ammoniumhydroxydes  $\text{NH}_4\text{OH}$  an, und erklärt mit dieser Annahme die Salzbildung in wässriger Lösung in folgender Weise:



Nach dem in den Ammoniaksalzen vorausgesetzten Radical  $\text{NH}_4$ , dem Ammoniumrest, werden dieselben gemeiniglich auch Ammoniumsalze genannt.

Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Ammonium chloratum*, Salmiak, Chlorammonium. Dieses Salz findet sich in manchen vulkanischen Höhlungen und Spalten. Früher gelangte es nach Europa aus Aegypten unter dem Namen *Sal armeniacum*, woraus später durch Corruption *Sal ammoniacum* wurde; zu welchem Zwecke

es in Aegypten bereitet wurde, ist nicht mit Sicherheit bekannt; so viel aber steht fest, dass es dort durch Auslaugen des beim Verbrennen von Kameelmist sich bildenden Russes gewonnen wurde. Gegenwärtig wird es fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation dargestellt. — Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bilden sich neben dem Leuchtgase verschiedene andere Gase, unter ihnen auch Ammoniak, welche, schon um ein gutes Leuchtgas zu erhalten, entfernt werden müssen. Ausserdem aber ist die Gewinnung des Ammoniaks als Nebenproduct vom ökonomischen Standpunkt aus geboten. Sie geschieht in der Weise, dass man das Leuchtgas im „Scrubber“ mit Wasser wäscht, welches das Ammoniak aufnimmt. Das erhaltene Ammoniakwasser wird hierauf mit gelöschtem Kalk destillirt, die sich verflüchtigenden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Durch Verdampfen der Lösung erhält man den Rohsalmiak, der entweder durch Krystallisation oder durch Sublimation gereinigt wird. In den Handel gelangt der Salmiak entweder in Form grosser Brode von strahligem Gefüge (sublimirter) oder als ein feines Krystallmehl. Beide Sorten sind gleich brauchbar. Er ist in 3 Th. kaltem, oder in 1 Th. siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich. Mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt, giebt er wie alle Ammoniumsalze gasförmiges Ammoniak.

**Prüfung.** Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weisser N. = Blei) verändert, oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid geröthet werden (Rhodan ammonium, welches dem Leuchtgase entstammt). — 20 cem der gleichen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau).

**Ammoniumbromid,  $\text{NH}_4\text{Br}$ .** *Ammonium bromatum*, Bromammonium. Wird am einfachsten durch Sättigen von Ammoniak mit wässriger Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches, in Weingeist fast unlösliches Pulver, welches beim Glühen ohne Rückstand flüchtig ist. Beim Behandeln mit Chlorwasser und Chloroform wird das in Freiheit gesetzte Brom von letzterem mit gelbrother Farbe gelöst. Mit Natronlauge erhitzt, tritt Geruch nach Ammoniak ein. Ammoniumbromid reagirt schwach sauer.

**Prüfung.** Wird eine kleine Menge des gepulverten Präparates auf einer Porzellanunterlage ausgebreitet, so soll auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort Gelbfärbung sich zeigen (Ammoniumbromat; nach einiger Zeit färbt sich auch ein reines Präparat gelb). — Die wässrige Lösung (1 = 10) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weisser N. = Baryumsalze, weil das Präparat bisweilen aus Brombaryum

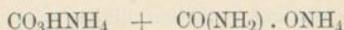
und Ammoniumsulfat hergestellt wird) verändert. — 20 ccm der wässerigen 5%igen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau).

Schliesslich lässt das Arzneibuch die Reinheit des Präparates durch Titration mit Silbernitrat ermitteln. — 0,3 g des getrockneten Salzes sollen nicht mehr als 30,9 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung verbrauchen, widrigenfalls eine Verunreinigung mit Chlorammonium vorliegt (cf. Maassanalyse).

*Ammonium chloratum ferratum*, durch Eindampfen von 32 Th. Ammoniumchlorid mit 9 Th. Liquor Ferri sesquichlorati dargestellt, besitzt nicht den Character einer chemischen Verbindung, sondern ist ein galenisches Präparat. Der Eisengehalt, der circa 2,5% betragen soll, wird durch Glühen des Präparates und Wägen des zurückbleibenden Eisenoxydes bestimmt; s. auch Maassanalyse.

Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , *Ammonium sulfuricum*, wird als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen. Es ist ein bedeutender Handelsartikel und dient namentlich zur Herstellung von künstlichen Düngemitteln.

Ammoniumcarbonat, *Ammonium carbonicum*. Dieses Salz wird durch Sublimation eines Gemisches von Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat (Kreide) dargestellt. Es bildet durchscheinende weisse Massen von strahligem Gefüge, die stark nach Ammoniak riechen, und ist seiner chemischen Zusammensetzung nach eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammon, welche durch die Formel



ausgedrückt wird und gemeinlich Ammoniumsescuicarbonat oder anderthalbfach kohlen-saures Ammonium genannt wird. In dieser Form ist es vom Arzneibuch recipirt. Beim Liegen an der Luft oder bei mangelhafter Aufbewahrung verflüchtigt sich das carbaminsaure Ammon vollständig; es bleibt ein aus saurem Ammoniumcarbonat bestehendes lockeres Pulver zurück, welches kaum mehr nach Ammoniak riecht, in Wasser weniger löslich und auch viel schwieriger flüchtig ist als das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniumsescuicarbonat.

Prüfung. Es soll in 5 Th. (kaltem) Wasser sich langsam, aber vollkommen lösen. (Bezieht sich auf zu hohen Gehalt an saurem Ammoniumcarbonat, welches erst in 7–8 Th. Wasser löslich ist.) — Die 5%ige, mit Essigsäure angesäuerte, wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden (Metalle, z. B. Kupfer, Blei), noch auf Zusatz von Baryumnitrat getrübt werden (Verunreinigung durch Ammoniumsulfat), noch durch Zusatz von Ammoniumoxalat verändert werden (würde Kalksalze anzeigen). — Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung darf auf Zusatz von Silbernitrat im Überschuss sich weder dunkel färben (würde bei Gegenwart von unterschweifligsaurem Ammon geschehen), noch vor Ablauf von 2 Minuten

mehr als opalisirend getrübt werden. (Diese Prüfung erstreckt sich auf einen zu hohen Gehalt von Chlorammonium; Spuren dieser Verunreinigung sind zugelassen.) — 1 g des Ammoniumcarbonates, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, soll einen weissen, beim Glühen vollkommen flüchtigen Rückstand geben. (Die Prüfung fahndet, wie beim Chlorammonium, auf empyreumatische und erdige Verunreinigungen.)

Das Ammoniumcarbonat wird unter dem Namen *Hirschhornsalz* im Handverkauf zu Backzwecken gefordert. Seine Verwendung hierzu beruht darauf, dass es sich schon bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigt und das Gebäck locker macht, „treibt“. Für diesen Zweck taugt aber nur das feste Sesquicarbonat, da das pulverförmige saure Ammoniumcarbonat erst bei viel höherer Temperatur, wenn der Backprocess beinahe beendet ist, vergast wird.

#### Reactionen auf Ammoniumsalze.

Alle Ammoniumsalze entwickeln, mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt, freies Ammoniak, welches man am Geruch und daran erkennt, dass es rothes Lackmuspapier bläut und mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet. — Verdünnte Lösungen geben auf Zusatz von *Nessler'schem* Reagens (eine Lösung von Hydr. bijodat. rbr. in Jodkalium mit Kali- oder Natronlauge) einen gelbrothen Niederschlag bezw. eine solche Färbung.

#### Die Metalle der alkalischen Erden.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden eine durch natürliche Verwandtschaft eng zusammenhängende Gruppe; zu ihnen werden gerechnet die Metalle Calcium, Strontium und Baryum. Die freien Metalle zeigen noch eine grosse Verwandtschaft mit den freien Alkalimetallen. Dieselbe äussert sich in dem niedrigen spec. Gewicht derselben und namentlich darin, dass die freien Metalle der alkalischen Erden Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und durch Sauerstoff sehr leicht oxydirt werden. Sie müssen daher ebenso wie die Alkalimetalle unter Petroleum aufbewahrt werden.

Andererseits zeigen die Salze der Erdalkalimetalle auch manche Verschiedenheiten von denen der Alkalien; sie unterscheiden sich von diesen namentlich durch die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit ihrer kohlen-sauren, schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen.

Den Namen „Erdalkalimetalle“ haben die genannten drei Elemente deswegen erhalten, weil ihre Oxyde in ihrem chemischen Verhalten sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an diejenigen der eigentlichen Erden (Bittererde  $[MgO]$  und Thonerde  $[Al_2O_3]$ ) anschliessen.

#### Calcium.

*Calcium.* Ca = 40.

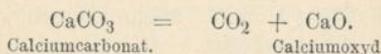
Das Calcium ist auf der Erde sehr weit verbreitet und findet sich in Form seines Carbonates  $CaCO_3$  als Kalkstein, Marmor,

Kreide, Kalkspath, Doppelspath; in Form von Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$  als Gips und Alabaster, ferner kommt es vor als Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  im Phosphorit und in sehr vielen Gesteinen an Kieselsäure gebunden als Calciumsilicat. — Das thierische Knochengengerüst besteht im Wesentlichen aus Calciumcarbonat und Calciumphosphat.

Das metallische Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium erhalten. Es ist ein gelbes, glänzendes Metall; sein spec. Gewicht beträgt 1,55—1,6. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird von Sauerstoff leicht oxydirt und muss daher unter Steinöl aufbewahrt werden.

Das Calcium giebt nur eine Reihe von Salzen, welche sich von dem Oxyd  $\text{Ca=O}$  herleitet.

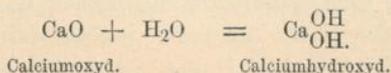
Calciumoxyd,  $\text{CaO}$ , *Calcaria usta*, Aetzkalk, gebrannter Kalk, wird durch Glühen (Brennen) von Calciumcarbonat dargestellt.



Je nachdem man zum Brennen einen mehr oder minder reinen kohlen-sauren Kalk verwendet, erhält man auch ein mehr oder weniger reines Präparat. Der krystallisirte Doppelspath beispielsweise giebt ein fast chemisch reines Calciumoxyd. Ein ebenfalls sehr reines, meist nur Spuren von Eisen enthaltendes Präparat wird durch Glühen des weissen carrarischen Marmors erhalten (*Calcaria usta e marmore*). Das durch Glühen des gewöhnlichen „Kalksteins“ erhaltene Calciumoxyd, der Aetzkalk des Handels, enthält neben Eisen noch Thonerde, Magnesia, Kaliumverbindungen, Silicate und andere Verunreinigungen.

In der Technik geschieht die Darstellung des Aetzkalkes durch Brennen des Kalksteines in sog. Kalköfen. Diese sind bisweilen sehr primitiv, meist aber für continuirlichen Betrieb eingerichtet und in letzterem Falle äusserlich den Hohöfen ziemlich ähnlich.

Der Aetzkalk bildet poröse, weisse bis graue Stücke, welche aus der Luft leicht Kohlensäureanhydrid anziehen und daher in gut geschlossenen Gefässen (von Blech oder Glas) aufbewahrt werden müssen. Wasser nimmt er begierig und unter starker Erwärmung auf, namentlich wenn es ihm in kleinen Quantitäten zugeführt wird. Er zerfällt dabei erst in ein staubiges Pulver (gelöschter Kalk), welches sich bei weiterer Einwirkung von Wasser in eine weisse, breiartige Masse (Kalkmilch) verwandelt. Bei dieser Operation, die man das „Löschen“ nennt, bindet das Calciumoxyd Wasser und verwandelt sich in Calciumhydroxyd  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Man benutzt den Aetzkalk zum Austrocknen von Vegetabilien, zum Trockenhalten gepulverter Extrakte u. s. w.



Das Calciumhydroxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich; 760 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , warmes Wasser löst weniger auf. Die kaltgesättigte Lösung von Calciumhydroxyd, Kalkwasser genannt, trübt sich daher beim Erhitzen.

Prüfung. Nach dem Ablöschen mit Wasser soll er sich in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum grössten Theile lösen, der Aetzkalk soll also nur geringe Mengen von Calciumcarbonat und Calciumsilicaten enthalten. — Wenn die filtrirte salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt, sodann mit Natriumacetat im Ueberschusse versetzt wird, so soll sich auf Zusatz von Ammonoxalat ein reichlicher weisser Niederschlag von Calciumoxalat bilden. Diese Reaction ist eine Identitäts-Reaction, sie beweist nur das Vorhandensein einer Calciumverbindung.

*Aqua Calcariae*, Kalkwasser. 1 Th. gebrannter Kalk wird mit 4 Th. Wasser gelöscht und dann mit 50 Th. Wasser angerührt. Wenn sich nach einigen Stunden der Ueberschuss von Calciumhydroxyd zu Boden gesetzt hat, so giesst man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und verwirft diese. Das zurückgebliebene Calciumhydroxyd wird nochmals mit 50 Th. Wasser übergossen und gut durchgerührt. Die nach dem Absetzen filtrirte Flüssigkeit ist das Kalkwasser des Arzneibuches. Das Verwerfen des ersten Auszuges geschieht deshalb, weil sich bei einem Gehalt von Kalium- oder Natriumverbindungen durch die Einwirkung des Aetzkalks etwas Kalium- oder Natriumhydroxyd bildet, welche durch diese kleine Modification entfernt werden.

Prüfung. Das Kalkwasser sei klar, von stark alkalischer Reaction und trübe sich beim Einblasen von Kohlensäure. Es muss, da es leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Ueber die Gehaltsprüfung s. Maassanalyse.

Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , *Calcium chloratum*, Chlorcalcium, wird durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallisirt ein Salz  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in grossen durchsichtigen Krystallen aus — *Calcium chloratum crystallisatum* — beim Erhitzen schmilzt dieses Salz und giebt bei Temperaturen über  $200^\circ$  sein Wasser vollständig ab. Beim Erkalten erstarrt dann die Schmelze zu einer weissen krystallinischen Masse, *Calcium chloratum sicc.* (*fusum*)  $\text{CaCl}_2$ , welche begierig Wasser anzieht (sehr hygroskopisch ist), und daher zum Trocknen von Gasen und Präparaten (in sog. Exsiccatoren) benutzt wird.

Bromcalcium  $\text{CaBr}_2$  und Jodcalcium  $\text{CaJ}_2$  sind dem Chlorcalcium sehr ähnlich.

Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , *Calcium sulfuricum*, Gips. Das Calciumsulfat kommt in der Natur entweder im wasserfreien Zustande als Anhydrit oder mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Gips, Alabaster, Marien-

glas vor. Künstlich kann man es erhalten durch Fällen von löslichen Calciumsalzen mit Schwefelsäure, z. B.

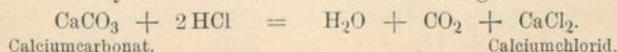


Das gewöhnlich vorkommende, sowie das auf künstlichem Wege erhaltene Calciumsulfat ist das mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirende. Es ist in Wasser nur wenig löslich (1 Th. wird von etwa 430 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst), ziemlich leicht löslich dagegen ist es in conc. Salzsäure. — Wird das Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , der Gips, bis auf  $200^\circ$  erhitzt, so verliert es alles Wasser und bildet den gebrannten Gips, *Calcium sulfuricum ustum*, welcher die Eigenschaft hat, mit Wasser einen bald erhärtenden Brei zu geben. Es beruht dies darauf, dass dann das wasserfreie Calciumsulfat die vorher beim Brennen abgegebenen 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  wieder aufnimmt und sich in wasserhaltiges  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  zurückverwandelt. Wurde beim Brennen die Temperatur von  $200^\circ$  überschritten, so ist der Gips „todtgebrannt“, d. h. er hat die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten, verloren; der todtgebrannte Gips wird „Annalin“ genannt. — Ein guter Gips soll nach dem Arzneibuche, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser angerührt, einen innerhalb 5 Minuten erhärtenden Brei geben. Die Anwendung des Gipses zu Verbänden und zu Abgüssen ist auf die erwähnte Eigenschaft zurückzuführen. Er muss, falls er seine erhärtenden Eigenschaften behalten soll, in gut verschlossenen Gefässen und an trockenen Orten (Trockenschrank) aufbewahrt werden.

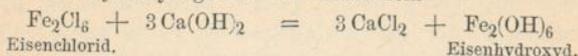
Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , *Calcium nitricum*, Kalksalpeter, salpetersaures Calcium, wittert in Aborten und Viehställen häufig als Mauersalpeter aus den Wänden aus. Künstlich kann es erhalten werden durch Sättigung von Calciumcarbonat mit Salpetersäure. Es krystallisirt mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in durchsichtigen, zerfliesslichen Prismen und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Calciumphosphat, *Calcium phosphoricum*. Von den verschiedenen, von der Orthophosphorsäure sich ableitenden Calciumsalzen (s. Phosphorsäure S. 105) hat das Arzneibuch unter diesem Namen das secundäre oder Dicalciumorthophosphat  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen. Behufs der Darstellung dieses Präparates muss man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches halten, da man sonst leicht ein Gemenge verschiedener Calciumphosphate bekommen kann.

Darstellung. 20 Th. möglichst weisser Marmor werden in einer Mischung von 50 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure gelöst. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid wird hierbei Calciumchlorid gebildet.

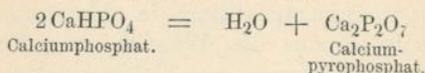


Die erhaltene Lösung wird filtrirt und ein kleiner Theil auf Eisen geprüft, indem man eine Hälfte mit rothem Blutlaugensalz oder Ferricyankalium, die andere mit gelbem Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium versetzt. Ist kein Eisen nachzuweisen, so kann direct mit Natriumphosphat gefällt werden. Entsteht dagegen bei einer dieser Proben eine blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag, so leitet man in die Chlorealciumlösung Chlor ein, um alles Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Hierauf verjagt man durch Erhitzen den Ueberschuss an Chlor, setzt aus 1 Th. Aetzkalk bereitete Kalkmilch hinzu und erhitzt nochmals  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 35–40°. Das vorhandene Eisen wird als unlösliches Eisenhydroxyd gefällt und nebst dem

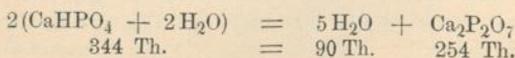


im Ueberschuss vorhandenen Calciumhydroxyd durch Filtriren von der Calciumchloridlösung getrennt. Die letztere wird nun mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit einer filtrirten Lösung von 61 Th. Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) in 300 Th. Wasser, welche auf 25–20° abgekühlt ist, gefällt. Es bildet sich nach einigem Umrühren ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der nach einigen Stunden gesammelt, dann bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und schliesslich abgepresst und getrocknet wird. Das Calciumphosphat bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist; dagegen löst es sich leicht und ohne Aufbrausen in Säuren, z. B. in heisser Essigsäure, in Salzsäure und Salpetersäure.

**Prüfung.** Die salpetersaure 5%ige Lösung des Calciumphosphates soll mit Silbernitrat versetzt zunächst klar bleiben; wird nun aber die vorhandene Salpetersäure durch Zusatz von Ammoniak vorsichtig neutralisirt, so soll ein gelber Niederschlag von Silberphosphat entstehen. — Versetzt man die salpetersaure Lösung mit so viel Natriumacetat, dass die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht, so soll sich auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein reichlicher weisser Niederschlag von Calciumoxalat bilden. — Wird das trockne Calciumphosphat mit Silbernitratlösung befeuchtet, so soll es sich (durch Bildung von Silberphosphat) gelb färben. Diese Färbung tritt nicht ein, wenn es vorher längere Zeit auf dem Platinblech geglüht worden war. In diesem Falle ist es nämlich in Calciumpyrophosphat übergegangen



und letzteres setzt sich mit dem Silbernitrat zu weissem Silberpyrophosphat um. — Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen). — Wird Calciumphosphat mit 20 Th. Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden (weisser N. zeigt Schwefelsäure an). — Die mit Hülfe von Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt werden (Spuren von Chloriden sind gestattet) und muss mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt einen rein weissen Niederschlag geben. Durch den Zusatz von Ammoniak fällt wieder Calciumphosphat aus; dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, ist aber Eisen gegenwärtig, so wird es durch Beimengung des gebildeten Schwefeleisens mehr oder weniger missfarbig. Beim Glühen soll es 25–26% Wasser verlieren; die theoretische Zahl ist = 26,16%.



Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , kohlensaurer Kalk, kommt in der Natur vor als Doppelspath, Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kreide, Muschelkalk (Austernschalen und Korallen) und gewöhnlicher Kalkstein. Der Doppelspath ist, wenn er ungefärbt ist, im Allgemeinen als chemisch reines Calciumcarbonat anzusehen; der am wenigsten reine von den angeführten Körpern ist der Kalkstein.

Das Arzneibuch hat unter dem Namen Calcium carbonicum praecipitatum ein künstlich durch Fällen einer Kalksalzlösung (Chlorcalcium) mit Natriumcarbonat zu erhaltendes Präparat aufgenommen. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermassen:

*Calcium carbonicum praecipitatum.* Man lässt Salzsäure auf Marmor, von welchem ein kleiner Ueberschuss nöthig ist, einwirken, leitet in die erhaltene Lösung, falls Eisen zugegen ist (s. Calciumphosphat), Chlor ein, fällt das Eisen als Eisenhydroxyd durch einen Zusatz von Kalkmilch in der Siedehitze aus und versetzt die filtrirte und erwärmte eisenfreie Calciumchloridlösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat, bis schwach alkalische Reaction eintritt. Nach dem Absetzen des Calciumcarbonates wird die überstehende Flüssigkeit abgehoben und der Niederschlag so lange durch Decantiren gewaschen, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe mit Silbernitrat keine Trübung mehr giebt, bis also alle Chloride so ziemlich entfernt sind. Nun sammelt man den Niederschlag auf einem leinenen Colatorium, lässt das Wasser gut ablaufen, presst den Rückstand ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Das Calciumcarbonat bildet ein weisses, aus kleinen microscopischen Krystallen (bei 300—400facher Vergrößerung erkennbar) bestehendes Pulver. In Wasser ist es fast unlöslich — 1 Th. braucht 20,000—30,000 Th. kaltes Wasser zur Lösung —, viel leichter löst es sich dagegen unter Bildung von Calciumbicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser auf; es ist dies der Grund, weshalb unsere Brunnen- und Quellwässer oft relativ viel Calciumcarbonat gelöst enthalten.

Prüfung. In Essigsäure soll es sich unter Aufbrausen (Entweichen von  $\text{CO}_2$ ) auflösen; die so erhaltene Lösung soll auf Zusatz von Ammonoxalat einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat geben (Identitätsreaction). — Wird 1 Th. mit 50 Th. Wasser durchgeschüttelt, so soll das Filtrat nicht alkalisch reagiren und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. — Hierdurch würde angezeigt werden, dass noch Natriumcarbonat vorhanden ist, dass das Präparat also mangelhaft ausgewaschen wurde.

Die mit Hilfe von Essigsäure bereitete 2%ige Lösung soll durch Baryumnitrat nicht getrübt werden, also keine schwefelsauren Salze enthalten und durch Zusatz von Silbernitrat nur opalisirend getrübt werden. Es ist also nur ein ganz geringer Gehalt an Chloriden zulässig. — Die 2%ige salzsaure Lösung soll, wenn sie mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt wird, nicht getrübt werden (Thonerdeverbindungen). — Die mit Hilfe von Salzsäure aus 1 g Calciumcarbonat dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

Als Calciumcarbonat hat das Arzneibuch unter den Reagentien ein völlig chlorfreies Präparat aufgenommen, welches durch Fällung von Calciumnitrat mit Natriumcarbonat herzustellen ist und zur Prüfung der Benzoësäure dient.

Calciumsilicat, kieselsaures Calcium  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ , wird durch Fällung einer Calciumsalzlösung mit Natriumsilicat erhalten. Es ist der wesentliche Bestandtheil des Glases.

Glas. Schmilzt man Kieselsäure (Sand, Quarz, Feuerstein) mit Calciumoxyd, so erhält man sog. Glasflüsse. Diese sind um so strengflüssiger, je mehr sie an Calciumoxyd enthalten. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien wächst mit ihrem Gehalt an Kieselsäure. Zur Erzielung eines verarbeitbaren und widerstandsfähigen Glasflusses müssen also Kieselsäure und Kalk in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Die besten Glasflüsse aber werden durch Zumischen anderer Silicate erhalten.

Schwerschmelzbares (böhmisches) Kaliglas besteht aus Calciumsilicat und Kaliumsilicat. Es ist relativ schwer schmelzbar und widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Leichtschmelzbares (Natron-) Glas besteht aus Calciumsilicat und Natriumsilicat. Je mehr von letzterem zugegen ist, desto leichter flüssig, aber auch desto weniger widerstandsfähig ist das Glas. Aus diesem Glase werden die meisten billigen Gebrauchsgegenstände angefertigt.

Flintglas besteht aus Bleisilicat und Kaliumsilicat und dient namentlich für optische Instrumente.

#### Reactionen auf Calciumverbindungen.

Alle Calciumverbindungen färben, auf Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, dieselbe gelbroth. Hierauf beruht die gelbrothe Lohe bei Häuserbränden.

Die löslichen Calciumverbindungen geben in concentrirten Lösungen, mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen versetzt, einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$ , der in conc. Salzsäure löslich ist.

Die löslichen Calciumverbindungen geben ferner in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung mit Oxalsäure (oder oxalsaurem Ammon) einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , der in Essigsäure unlöslich ist, sich dagegen in Salzsäure und Salpetersäure löst.

#### Strontium.

*Strontium.* Sr = 87,2.

Das Strontium kommt in der Natur vorzugsweise als Strontianit (Strontiumcarbonat  $\text{SrCO}_3$ ) und als Cölestin (Strontiumsulfat  $\text{SrSO}_4$ ) vor. Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse des Strontiumchlorids erhalten und bildet ein gelbes Metall, welches von Sauerstoff leicht oxydirt wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es wird daher unter Petroleum aufbewahrt. Sein spec. Gewicht ist = 2,5.

Von den Verbindungen des Strontiums, welche sich sämmtlich von dem Oxyd  $\text{SrO}$  ableiten, seien hier erwähnt:

**Strontiumoxyd**,  $\text{SrO}$ , Aetzstrontian, wird durch Glühen von Strontiumcarbonat, noch leichter durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich zu Strontiumhydroxyd  $\text{Sr(OH)}_2$ , welches in Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Calciumhydroxyd, aber schwieriger als das Baryumhydroxyd  $\text{Ba(OH)}_2$ . Das Oxyd und das Hydroxyd finden Verwendung in der Rübenzuckerfabrikation zur Gewinnung des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse.

**Strontiumchlorid**,  $\text{SrCl}_2$ , *Strontianum chloratum*, Chlorstrontian, wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser mit 6 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

**Strontiumbromid**,  $\text{SrBr}_2$ , *Strontium bromatum*, Bromstrontium, entsteht durch Neutralisation von wässriger Bromwasserstoffsäure mit Strontiumcarbonat. Aus der filtrirten und conc. Lösung schießt das Salz mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an. Farblose Krystalle, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

**Strontiumsulfat**,  $\text{SrSO}_4$ , *Strontianum sulfuricum*, schwefelsaurer Strontian, kommt natürlich als Cölestin vor und kann künstlich durch Fälln eines löslichen Strontiumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden. Es ist bedeutend unlöslicher in Wasser als das entsprechende Calciumsulfat (1 Th. braucht 7000 Th. Wasser zur Lösung), aber leichter löslich als Baryumsulfat, und wird von conc. Salzsäure nicht gelöst.

**Strontiumnitrat**,  $\text{Sr(NO}_3)_2$ , *Strontianum nitricum*, salpetersaurer Strontian, wird durch Auflösen des Strontiancarbonates in Salpetersäure dargestellt. Es krystallisirt wasserfrei, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit brennbaren Körpern gemischt und entzündet giebt es prächtig rothe Flammenfärbung und wird daher in der Feuerwerkerei vielfach angewendet.

**Strontiumcarbonat**,  $\text{SrCO}_3$ , *Strontianum carbonicum*, kommt namentlich in Westphalen als Strontianit natürlich vor und wird aus Strontiansalzlösungen durch Natriumcarbonat gefällt. Es ist ein weisses Pulver, das ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Calciumcarbonat, doch ist es in kohlen-säurehaltigem Wasser weniger löslich als dieses.

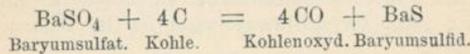
### Reactionen auf Strontiumverbindungen.

Alle Strontiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme purpurroth. — Die löslichen Salze des Strontiums geben mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weissen unlöslichen Niederschlag von Strontiumsulfat  $\text{SrSO}_4$ .

**Baryum.***Baryum.* Ba = 136,8.

Das Baryum kommt in der Natur namentlich als Witherit  $\text{BaCO}_3$  und als Schwerspath  $\text{BaSO}_4$  vor. Der Name „Baryum“, von βαρύς (schwer) herkommend, wurde diesem Element ertheilt, weil alle seine Verbindungen sich durch ein hohes spec. Gewicht characterisiren.

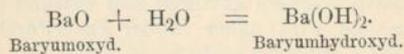
Die Salze des Baryums werden entweder aus dem in Säuren leicht löslichen Witherit oder aus dem Schwerspath dargestellt. Letzterer ist eine in Wasser und in allen Säuren so gut wie unlösliche Verbindung, die als solche nur wenig reactionsfähig ist. Um aus dem Schwerspath lösliche Salze darzustellen, verwandelt man ihn durch Glühen mit Kohle in Baryumsulfid  $\text{BaS}$ ,



welches sich mit allen Säuren leicht umsetzt.

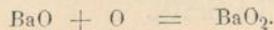
Das metallische Baryum kann durch Elektrolyse des Baryumchlorides erhalten werden. Es ist ein hellgelbes Metall, welches an der Luft sehr leicht oxydirt wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein spec. Gewicht ist = 3,4.

Baryumoxyd,  $\text{BaO}$ , *Baryum oxydatum*, wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten. Beim Erhitzen in einem Strom von Sauerstoff oder Luft verwandelt es sich in Baryumhyperoxyd  $\text{BaO}_2$ , welches bei höherer Temperatur wieder Sauerstoff abgibt. Auf dieses Verhalten gründet sich eine technische Darstellungsmethode des Sauerstoffs. Mit Wasser bildet das Baryumoxyd unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd  $\text{Ba(OH)}_2$ .

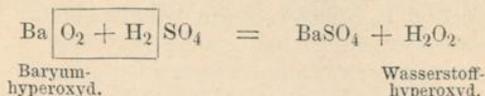


Baryumhydroxyd,  $\text{Ba(OH)}_2$ , *Baryum hydricum*, *Baryta hydrica*, Aetzbaryt, krystallisirt aus wässriger Lösung mit  $8\text{H}_2\text{O}$  in Blättern. In Wasser ist dieser Körper, abweichend von der entsprechenden Verbindung des Calciums, relativ leicht löslich, er löst sich schon in 20 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 Th. siedendem Wasser. Eine wässrige Lösung des Baryumhydroxydes heisst Barytwasser und hat ähnlich wie Natron- und Kalilauge stark basische, bezw. ätzende Eigenschaften.

Baryumhyperoxyd,  $\text{BaO}_2$ , Baryumsuperoxyd, *Baryum hyperoxydatum*, wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft erhalten,

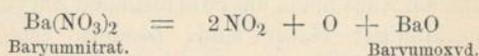


Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd umsetzt (s. S. 52).



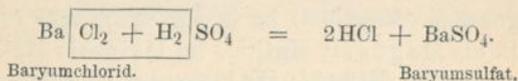
Baryumchlorid,  $\text{BaCl}_2$ , *Baryum chloratum*, Chlorbaryum, wird durch Auflösen von Baryumcarbonat in Salzsäure erhalten und krystallisiert mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . In Alkohol ist es unlöslich. In Wasser ist es leicht löslich, fällt aber aus conc. wässriger Lösung auf Zusatz von viel Salzsäure wieder aus. Anwendung meist als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze.

Baryumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , *Baryum nitricum*, salpetersaures Baryum, wird durch Auflösen von Baryumcarbonat in Salpetersäure gewonnen. Es krystallisiert ohne Krystallwasser, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen verwandelt es sich in Baryumoxyd



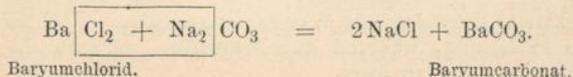
Hauptanwendung als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grünen Lichtes.

Baryumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , *Baryum sulfuricum*, schwefelsaures Baryum. Kommt natürlich als Schwerspath vor und wird künstlich durch Fällen einer löslichen Baryumverbindung mit Schwefelsäure erhalten, z. B.



Es ist ein zartes weisses Pulver, das in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich ist (1 Th.  $\text{BaSO}_4$  erfordert zur Lösung 400,000 Th.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Das durch Fällung künstlich gewonnene Baryumsulfat dient unter dem Namen „Permanentweiss“ als Anstrichfarbe. Es besitzt zwar nicht die Deckkraft des Bleiweisses, hat aber vor diesem die Vorzüge, durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden und nicht giftig zu sein.

Baryumcarbonat,  $\text{BaCO}_3$ , *Baryum carbonicum*, kommt natürlich als Witherit vor und kann künstlich durch Fällen eines löslichen Baryumsalzes mit kohlensauren Alkalien erhalten werden, z. B.



Es ist ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit auflöst. Beim Glühen bleibt es ziemlich unverändert und unterscheidet sich dadurch vom Calciumcarbonat, welches beim Glühen leicht in Calciumoxyd sich verwandelt.

#### Reactionen auf Baryumverbindungen.

Alle Baryumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme grün.

Die löslichen Baryumsalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen schon in sehr grosser Verdünnung einen weissen, in Wasser, Säuren und Basen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat  $\text{BaSO}_4$ . Dasselbe unterscheidet sich vom Bleisulfat dadurch, dass es in Natronlauge und basisch weinsaurem Ammon unlöslich ist und durch Schwefelwasserstoff nicht dunkel gefärbt wird. — Barytsalzlösungen geben ferner mit Kaliumchromat einen citronengelben Niederschlag von Baryumchromat  $\text{BaCrO}_4$ .

Hervorzuheben wäre noch, dass die löslichen Baryumverbindungen keineswegs unschuldiger Natur sind, sondern erheblich giftige Eigenschaften besitzen.

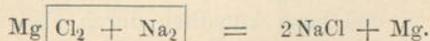
Gegengifte sind schwefelsaure Salze, z. B. Natrium sulfuricum oder Magnesium sulfuricum. (Warum?)

### Magnesium.

*Magnesium*, Mg = 24.

Das Magnesium (*Magnium*) ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich z. B. als Magnesit  $\text{MgCO}_3$ , im Dolomit  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , im Carnallit  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . — An Kieselsäure gebunden bildet es zum Theil recht geschätzte Mineralien, wie Asbest, Talkstein, Meerschäum, Serpentin. Auch im Pflanzen- und Thierreich ist das Vorkommen von Magnesiumverbindungen beobachtet worden. Getreidekörner und Knochen enthalten kleine Mengen von Magnesiumphosphat und aus Urin scheiden sich bisweilen Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphat ab.

Das metallische Magnesium wird durch Erhitzen von trockenem Chlormagnesium mit metallischem Natrium gewonnen.

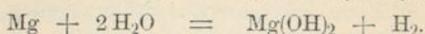


Magnesiumchlorid.

Wird die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen, so geht das gebildete Chlornatrium in Lösung, während das Magnesium zurückbleibt und durch Destillation gereinigt werden kann.

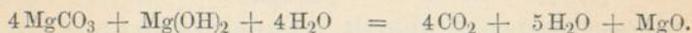
Es ist ein silberweisses, glänzendes Metall, welches in der Wärme zu Draht gepresst und in Bandform ausgewalzt werden kann. Sein spec. Gewicht ist = 1,75. An der Luft oxydirt sich das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht. Wasser zersetzt es erst bei der Siedehitze und auch dann mit wenig Energie. Entzündet verbrennt es mit äusserst glänzendem, weissem Licht zu Magnesiumoxyd MgO. Das Magnesiumlicht ist besonders reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher unter besonderen Verhältnissen, z. B. in Bergwerken, als Lichtquelle zum Photographiren (Momentbilder) benutzt.

In verdünnten Säuren löst sich das Magnesium unter Wasserstoffentwicklung leicht auf; auch zersetzt es das Wasser in der Siedehitze unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd:



Das Magnesium bildet nur eine Reihe von Salzen, welche sich sämmtlich vom Magnesiumoxyd MgO ableiten.

Magnesiumoxyd, MgO, *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Bittererde. Die Darstellung geschieht auf sehr einfache Weise durch Glühen der basisch kohlensauren Magnesia (Magnesium carbonicum). Die letztere, welche durchschnittlich die Zusammensetzung  $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  hat, zerfällt beim Glühen nach folgender Gleichung:



In der Praxis verfährt man so, dass man das basische Magnesiumcarbonat in einem hessischen Tiegel oder einem unglasirten irdenen Topf fest einstampft und das mit einem Deckel bedeckte Gefäss in einem Windofen so lange erhitzt, bis eine aus der Mitte entnommene Probe auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust, bis also alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Sobald dieser Zustand erreicht ist, lässt man erkalten und füllt das noch warme Präparat in gut schliessende Gefässe. Die so dargestellte Magnesia usta ist die sogenannte „leichte“. In England namentlich ist ein specifisch schwereres, derberes Präparat gebräuchlich, welches durch Glühen eines compacten Magnesiumsubcarbonates (s. unten) erhalten wird.

Die gebrannte Magnesia des Arzneibuches bildet ein leichtes weisses Pulver, welches in Wasser annähernd unlöslich ist. Trotzdem besitzt sie bitteren Geschmack und färbt feuchtes rothes Lackmuspapier blau. — Sie nimmt aus der Luft begierig Kohlensäure und Feuchtigkeit auf und verwandelt sich allmählig wieder in basisch kohlensaures Magnesium. Mit Wasser verbindet sie sich zu Magnesiumhydroxyd  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Aus diesen Gründen ist möglichst sorgfältige Aufbewahrung des Präparates erforderlich.

**Prüfung.** Wird die gebrannte Magnesia mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Lösung eine genügende Menge Ammoniumchlorid zugesetzt, so darf auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss kein Niederschlag sich bilden, erst auf Zufügung von Natriumphosphat zu der ammoniakalischen Lösung soll ein, aber rein weisser Niederschlag entstehen. Diese Prüfung soll die Identität feststellen. Es wird nämlich aus Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniak weisses Magnesiumhydroxyd gefällt,

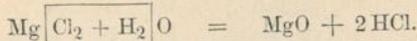
welches in einem Ueberschuss von Ammoniumchlorid durch Bildung von löslichen Doppelsalzen vollkommen löslich ist. Setzt man einer solchen Lösung aber Natriumphosphat zu, so bildet sich ein rein weisser Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat  $\text{PO}_4\text{MgNH}_4$ . — 0,2 g gebrannte Magnesia werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten 5 ccm von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt. Das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagiren (weil die gebrannte Magnesia in Wasser nur wenig löslich ist; stark alkalische Reaction würde auf Anwesenheit von Natriumcarbonat hinweisen) und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen (erheblicher Rückstand = Natriumcarbonat, welches aus dem zur Bereitung benutzten Magnes. carbon. herstammt). — Die rückständige, mit Wasser gemischte Magnesia, in 5 ccm verdünnte Essigsäure gegossen, muss sich in dieser unter Entwicklung nur spärlicher Gasblasen auflösen (reichliche Gasentwicklung von  $\text{CO}_2$  zeigt Verunreinigung durch Magnesiumcarbonat an). — 1 g gebrannte Magnesia, mit 200 ccm Wasser geschüttelt, soll ein Filtrat liefern, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden darf (lösliche Calciumsalze). — 0,4 g gebrannte Magnesia müssen sich in 10 ccm verdünnter Salzsäure farblos lösen (Gelbfärbung = Eisen); diese Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (dunkle Färbung zeigt Metalle, z. B. Kupfer, Blei an; letzteres kann leicht aus der Glasur der irdenen Brenngefässe aufgenommen sein). — 20 ccm einer mit Hülfe von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau).

Magnesiumhydroxyd,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , *Magnesium hydricum*, wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak als weisse Gallerte gefällt, welche bei  $100^\circ$  getrocknet ein weisses Pulver bildet. In Wasser ist es so gut wie unlöslich; sehr wichtig ist seine Eigenschaft, durch Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid) vollkommen gelöst zu werden.

Die Pharm. germ. II. hatte unter dem Namen *Magnesium hydricum puliforme* mit Wasser zu einem Brei angeriebenes Magnesiumhydroxyd unter die Reagentien aufgenommen. Sie liess es durch Fällen einer Magnesiumsulfatlösung mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Wasser darstellen. Dieses Reagens diente bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser mittelst Silbernitrate (und Chromsäure als Indicator), um die vorhandene Blausäure in Magnesiumcyanid umzuwandeln.

Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2$ , *Magnesium chloratum*, Chlormagnesium, ist in geringen Mengen fast in allen Quellwässern enthalten, und ein regelmässiger Bestandtheil des Meerwassers. In grossen Mengen kommt es vor im Carnallit (bei Stassfurt)  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Mengen werden zweckmässig dargestellt durch Auflösen von basischem Magnesiumcarbonat in Salzsäure. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt das Magnesiumchlorid mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Dieses wasserhaltige Salz ist ausserordentlich zer-

fließlich. — Gegenwärtig wird in Stassfurt das Magnesiumchlorid zur Darstellung von Magnesiumoxyd benutzt. Man erhält letzteres neben Salzsäure, wenn man das Magnesiumchlorid in der Glühhitze der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe aussetzt.



Magnesiumbromid,  $\text{MgBr}_2$ , und Magnesiumjodid,  $\text{MgJ}_2$ , im Meerwasser und in manchen Soolquellen enthalten, sind dem Vorigen ganz ähnlich, haben aber für uns nur geringeres Interesse.

Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4$ , *Magnesium sulfuricum*, Bittersalz, ist im Meerwasser und in verschiedenen natürlichen Mineralquellen — den sog. Bitterwässern, z. B. in denen von Ofen, Friedrichshall, Püllna und Saidschütz — enthalten; ferner kommt es in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt als Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  vor. — Aus wässrigen Lösungen krystallisiert es bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Dieses krystallisierte wasserhaltige Magnesiumsulfat ist von dem Arzneibuche unter dem obigen Namen recipiert worden. Seine Gewinnung erfolgt auf verschiedene Weise. So erhält man es aus den natürlichen Bitterwässern durch Abdampfen derselben oder durch Behandeln von Dolomit  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  mit Schwefelsäure, wobei der Kalk als unlösliches Calciumsulfat (Gips) sich abscheidet.

Recht erhebliche Quantitäten werden auch als Nebenproduct von solchen Mineralwasserfabriken gewonnen, welche ihren Bedarf an Kohlensäure durch Zersetzen von Magnesit  $\text{MgCO}_3$  mit Schwefelsäure darstellen. Der in den „Entwickelungsgefässen“ hinterbleibende Rückstand ist an schwefelsaurer Magnesia sehr reich. Um das Salz in reinem Zustande zu erhalten, behandelt man ihn, um vorhandene Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxyd überzuführen, zunächst mit Chlorgas und setzt dann unter Erhitzen so lange frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd zu, bis alle Eisensalze in Form von Eisenhydroxyd ausgefällt sind. Man lässt nun absetzen, filtrirt, säuert schwach mit Schwefelsäure an und dampft bis zum Salzhäutchen ein. Um recht kleine Krystalle zu erhalten, stört man während des Erkaltes die Krystallisation durch öfteres Umrühren. Die erhaltenen Krystallnadeln werden auf einem leinenen Colatorium gesammelt, mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen, scharf abgepresst und schliesslich bei Lufttemperatur auf einer Filtrirpapierunterlage getrocknet.

Gegenwärtig werden aber die grössten Quantitäten aus dem bei Stassfurt vorkommenden Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Die Reindarstellung geschieht in der gleichen Weise, wie oben bei der Verarbeitung der Rückstände der Mineralwasserfabrikation geschildert wurde.

Das Magnesiumsulfat bildet, wenn es durch langsame Krystallisation erhalten wurde, grosse durchsichtige Prismen; im Handel kommt es aber meist in Form kleiner Nadelchen vor (weil es so leichter rein zu erhalten ist), welche bei gestörter Krystallisation resultiren. 10 Th. des krystallisirten Salzes erfordern zur Lösung 8 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder 1,5 Th. siedenden

Wassers. Die wässrige Lösung schmeckt salzig bitter und ist neutral. Es unterscheidet sich das Magnesiumsulfat hierdurch von dem sauer reagirenden Zinksulfat, mit dem es sonst die grösste Aehnlichkeit hat. Beim Erwärmen schmilzt das krystallisirte Magnesiumsulfat und verliert allmählig 6 Mol. Wasser, indem es dabei in ein weisses trockenes Pulver zerfällt. Ein Mol. Wasser aber wird hartnäckig festgehalten und erst oberhalb  $200^{\circ}$  C. abgegeben. Dieses letzte Mol. Wasser wird zum Unterschiede von den 6 anderen, welche schon unterhalb  $100^{\circ}$  C. verdampfen, das Constitutionswasser genannt.

**Prüfung.** Die mit einem Ueberschuss von Chlorammonium und etwas Ammoniak versetzte wässrige Lösung soll auf Zusatz von Natriumphosphat einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia geben (s. S. 181). — Auf Zusatz von Baryumnitrat zur wässrigen Lösung soll sich ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat bilden. Beide Reactionen sind Identitätsreactionen. Die erste zeigt an, dass eine Magnesiumverbindung, die zweite, dass ein schwefelsaures Salz vorliegt.

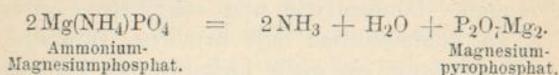
Das Salz darf, am Platindrahte erhitzt, die Flamme nicht andauernd gelb färben, also nicht zu viel Natriumsulfat enthalten. Spuren von Natrium finden sich überall, sind also auch hier zugelassen. Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen, welches aus der zur Bereitung verwendeten Schwefelsäure stammen könnte).

Die 5%ige wässrige Lösung soll 1) neutral reagiren. Es ist hier besonders Rücksicht genommen auf Verwechselungen mit ähnlich aussehenden Präparaten, z. B. Zinksulfat und Oxalsäure, wie sie in der That schon vorgekommen sind; Lösungen von Zinksulfat (oder Oxalsäure) reagiren sauer; 2) durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung oder ein solcher Niederschlag würde auf Kupfer oder Blei, ein weisser Niederschlag auf Zink schliessen lassen; 3) durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (weisse Trübung = Chlor). — 20 cem der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen auf Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (weisser N. = Zink, Rothfärbung = Kupfer, Blaufärbung = Eisen).

Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Magnesium sulfuricum sicc.*, entwässertes Magnesiumsulfat, ein vom Krystallwasser zum Theil befreites Magnesiumsulfat recipirt. Es lässt dasselbe in der Weise bereiten, dass 100 Th. krystallisirten Magnesiumsulfates (welches 51,22%  $H_2O$  enthält) auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erhitzt werden, bis 35—37 Th. Wasser verdampft sind. Das erhaltene weisse Pulver wird hierauf durch ein Sieb geschlagen und, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit aufnimmt, sofort in gut verschlossenen Flaschen untergebracht. Die Wassermenge von 35—37%, welche das Arzneibuch verdampfen lässt, entspricht etwa 5 Mol.  $H_2O$ ; es enthält daher das Präparat annähernd noch 2 Mol.  $H_2O$ .

Das Magnesiumsulfat findet in der Technik Anwendung zur Appretur baumwollener Zeugstoffe, sowie beim Färben mit Anilinfarben; in der Medicin ist es ein viel gebrauchtes Abführmittel.

Ammonium-Magnesiumphosphat,  $Mg(NH_4)PO_4$ , phosphorsaure Ammoniakmagnesia, scheidet sich häufig aus Harn aus, welcher der ammoniakalischen Gährung unterliegt, und wird durch Versetzen von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ( $NH_4Cl$ ) und freiem Ammoniak mit Natriumphosphat erhalten. Es hat die Zusammensetzung  $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$  und ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches in ammoniakhaltigem Wasser nahezu unlöslich ist, sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht löst. Die ausgebildeten Krystalle besitzen die sog. Sargdeckelform. Es ist namentlich für die Erkennung und Bestimmung der Magnesiumverbindungen wichtig; durch Glühen geht es in Magnesiumpyrophosphat  $P_2O_5 \cdot Mg_2$  über.



Neutrales Magnesiumcarbonat,  $MgCO_3$ , kommt in der Natur als Magnesit vor. Letzteres Mineral wird besonders von Mineralwasserfabriken zur Erzeugung von Kohlensäure benutzt. Künstlich kann man das neutrale Magnesiumcarbonat erhalten durch Krystallisation von basischem Magnesiumcarbonat aus kohlenensäurehaltigem Wasser. Es bildet farblose durchsichtige Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht  $CO_2$  abgeben, undurchsichtig werden und in basisches Magnesiumcarbonat übergehen.

Viel wichtiger als das neutrale Salz ist für den Pharmaceuten das basische Magnesiumcarbonat, welches in dem Arzneibuche unter dem Namen Magnesium carbonicum aufgenommen ist.

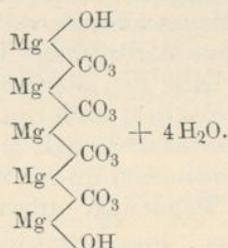
*Magnesium carbonicum*, basisch kohlen-saure Magnesia, Magnesium(sub)carbonat.

Zur Darstellung versetzt man eine filtrirte und auf etwa  $50^\circ C$ . erwärmte Magnesiumsulfatlösung so lange mit einer filtrirten Natriumcarbonatlösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, der durch Decantiren so lange gewaschen wird, bis im Waschwasser durch Baryumnitrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Alsdann bringt man den Niederschlag auf ein dichtes leinenes Colatorium, lässt ihn gut abtropfen, presst scharf ab und trocknet ihn bei  $60-70^\circ C$ . Man erhält so weisse, zusammenhängende specifisch leichte Massen, die sich leicht dadurch in ein lockeres Pulver verwandeln lassen, dass man sie durch ein feines Sieb reibt. Im Handel kommt das basische Magnesiumcarbonat meist in Form ziegelsteingrosser Stücke vor, welche als *Magnesia carbonica levis* bezeichnet werden. — Ausser dieser Modification giebt es noch eine andere, specifisch weit schwerere Sorte, welche namentlich in England gebräuchlich ist. Man erhält sie, indem man heisse Lösungen von 100 Th. Magnesiumsulfat und 120 Th. Natriumcarbonat miteinander mischt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit Wasser auszieht.

Durch Glühen dieses specifisch schwereren basischen Magnesiumcarbonates erhält man die schwere oder englische Magnesia

usta, während das leichtere deutsche Präparat die lockere Magnesia usta liefert.

Das basische Magnesiumcarbonat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht gelöst unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Bildung der betreffenden Magnesiumsalze. In chemischer Beziehung wird es, wie der Name besagt, als basisches Salz aufgefasst. Indessen ist seine Zusammensetzung keine sich gleich bleibende, vielmehr enthält es stets wechselnde Mengen von neutralem Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd. Von Einfluss auf seine chemische Zusammensetzung und auch auf seine physikalischen Eigenschaften ist besonders die Temperatur und die Concentration der bei der Darstellung verwendeten Lösungen. Concentrirte und sehr heisse Lösungen geben ein dichteres, an kohlensaurem Salz ärmeres, verdünnte Lösungen von mittlerer Temperatur ein mehr lockeres, an kohlensaurem Salz reicheres Präparat. Unter den vorstehend angegebenen Bedingungen bereitet, wird es im Durchschnitt die Zusammensetzung  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  haben, welche sich durch nachstehende Constitutionsformel anschaulich machen lässt:



**Prüfung.** Es soll sich in verdünnter Schwefelsäure unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäureanhydrid lösen. Die nunmehr Magnesiumsulfat enthaltende Lösung soll, nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einem Ueberschuss von Chlorammonium versetzt worden ist, auf Zusatz einer geringen Menge von Natriumphosphat einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben (Identitätsreaction). Das Aufbrausen beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beweist das Vorhandensein von Kohlensäure, der entstehende weisse Niederschlag zeigt, dass eine Magnesiumverbindung vorliegt. — In Salzsäure soll es sich zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen. Eine Gelbfärbung könnte von Eisen — eine rosarothte Färbung von Mangansalzen herrühren. — Wird eine Probe mit Wasser gekocht, so soll das Filtrat beim Verdunsten nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassen. Ein bedeutenderer Rückstand würde in den meisten Fällen aus Natriumcarbonat bestehen und auf mangelhaftes Auswaschen zurückzuführen sein. — Die 5%ige, mit Hülfe von Essigsäure (unter Erwärmen) bereitete Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (würde Metalle wie Kupfer, Blei, Zink anzeigen). — Die nämliche Lösung soll mit Baryumnitrat (weisser N. zeigt schwefelsaure Salze) und, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitrat nach Verlauf von 2 Minuten nur ganz schwach opalisirend getrübt werden. Auch bei diesem Präparat sind also Spuren von Chloriden gestattet. — 20 ccm einer mit Hülfe von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung

(1 = 20) dürfen durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — 1 g hinterlasse nicht weniger als 0,4 g Glührückstand (zeigt, dass das Präparat den richtigen Gehalt an Magnesiumoxyd und Kohlensäure besitzt); der Glührückstand, mit Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden darf (Calciumverbindungen; eine Spur ist gestattet, weil Calciumsalze die Magnesiumsalze stets begleiten).

### Reactionen auf Magnesiumverbindungen.

Aus Magnesiumsalzlösungen fallen Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak weisses, gallertartiges Magnesiumhydroxyd. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat fallen basische Magnesiumcarbonate. Die Niederschläge sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber in einer hinreichenden Menge von Ammoniumsalzen ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Bei Gegenwart letzterer bringen also die genannten Reagentien einen Niederschlag überhaupt nicht hervor.

Dagegen erzeugen phosphorsaure Salze in einer solchen, freies Ammoniak und Chlorammonium enthaltenden Magnesiumlösung einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, der in Säuren leicht löslich ist. — Zur Ausführung der Reaction verfährt man am besten folgendermassen. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit Ammoniak zu, bis sie deutlich danach riecht, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumchlorid, und fügt nun der klaren, eventuell filtrirten Lösung Natriumphosphat hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag zeigt die Anwesenheit einer Magnesiumverbindung an.

### Zink.

*Zincum.* Zn = 65.

Das Zink kommt hauptsächlich als Zinkcarbonat  $\text{ZnCO}_3$  (Galmei oder Lapis calaminaris) und als Zinkblende  $\text{ZnS}$  vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westphalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

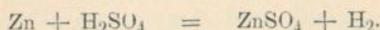
Die Gewinnung aus den Erzen geschieht in der Weise, dass dieselben durch vorsichtiges Erhitzen (Rösten) bei Luftzutritt in Zinkoxyd übergeführt werden, welches dann, mit Kohle gemischt, der Destillation bei Weissgluth unterworfen wird. Hierbei entzieht die Kohle dem Zinkoxyd den Sauerstoff und vereinigt sich mit letzterem zu Kohlenoxyd.



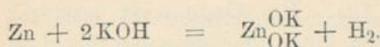
Das reducirte metallische Zink destillirt bei etwa  $1050^\circ \text{C}$ . über und wird in eisernen Vorlagen aufgefangen. — Cadmium, welches das Zink fast stets begleitet, verflüchtigt sich schon bei  $860^\circ \text{C}$ ., ist also in den zuerst

übergehenden Antheilen vorhanden und kann durch fractionirtes Auffangen vom Zink getrennt werden. Der combinirte Reductions- und Destillationsprocess geschieht nach dem sogenannten belgischen Verfahren aus relativ kleinen röhrenförmigen Retorten aus feuerfestem Thon, von denen 50—150 Stück zu einem Ofen vereinigt sind. Beim schlesischen Process benutzt man Muffeln, welche zu 30—40 in einem Gewölbofen stehen und von denen jede bis zu 2000 kg mit Kohle gemischtes Erz fasst.

Das Zink ist ein sprödes, bläulich-weisses, krystallinisches Metall, welches bei etwa 400° C. schmilzt und bei 1050° C. destillirt. Sein spec. Gewicht ist = 7 bis 7,2. Von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wird es leicht gelöst unter Entwicklung von Wasserstoff (aus saurer Quelle) und Bildung der betreffenden Zinksalze.



Wie verdünnte Säuren wirken auch concentrirte wässrige Aetzalkalien



Zinkoxydkalium.

(Wasserstoff aus alkalischer Quelle). An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulich-grüner Flamme zu Zinkoxyd. An trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; bei Einwirkung von feuchter Luft wird es nur oberflächlich unter Bildung von basischem Zinkcarbonat verändert; auf Grund dieser werthvollen Eigenschaft, sich an der Luft nur wenig zu verändern, findet das Zink vielfache technische Anwendung, z. B. als Zinkblech zu Bedachungen, zum Guss von Statuen und architektonischen Verzierungen, ferner zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht. Endlich ist es ein Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, z. B. des Messings (3 Th. Kupfer, 1 Th. Zink), des Tombacks (6 Th. Kupfer, 1 Th. Zink), des Argentans (Kupfer, Zink, Nickel in wechselnden Verhältnissen und des unächten Blattgoldes (5,5 Th. Kupfer, 1 Th. Zink).

In der Pharmacie dient das Zink zur Darstellung der Zinkpräparate und namentlich auch als Reagens, um Arsenbindungen im sog. *Marsh'schen* Apparat in Arsenwasserstoff überzuführen (s. S. 111). Für beide Zwecke ist es nicht nothwendig, ein absolut reines Zink zu verwenden. Namentlich zur Erzeugung von Wasserstoff ist ein solches, welches die gewöhnlichen Verunreinigungen in Spuren von Blei, Eisen, Zinn bestehend enthält, dem reinen sogar vorzuziehen, weil es eine kräftigere Wasserstoffentwicklung giebt als das letztere. Unbedingt nöthig aber ist es, dass das zur pharmaceutischen Verwendung gelangende Zink arsenfrei ist. Ein dieser Anforderung entsprechendes Material ist dasjenige, welches im Handel unter dem Namen Zinkdraht vorkommt. Letzterer ist fast arsenfrei, da schon eine ganz geringe Verunreinigung mit Arsen das Ausziehen

des Zinks zu Draht unmöglich macht. — Im Falle man zur Entwicklung von Wasserstoff chemisch reines Zink benutzt, kann man diese durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid sehr beschleunigen. Das letztere wird hierbei zu metallischem Platin reducirt, welches nun mit dem Zink und der Säure zusammen wie ein galvanisches Element wasserzersetzend wirkt.

Die Untersuchung des Zinks auf einen etwaigen Arsengehalt geschieht in der Weise, dass man es im *Marsh'schen* Apparat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergiesst und den entwickelten Wasserstoff, wie unter Arsenwasserstoff angegeben (S. 111), prüft. Die Reinigung von arsenhaltigem Zink erfolgt in der Technik durch Schmelzen mit kleinen Mengen Salpeter oder Magnesiumchlorid.

Das Zink bildet nur eine Reihe von Salzen; dieselben leiten sich sämmtlich vom Zinkoxyd  $ZnO$  her.

Zinkhydroxyd,  $Zn(OH)_2$ , wird durch Ausfällen wässriger Zinksalzlösungen mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak als weisser Niederschlag erhalten, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist. Beim Erhitzen spaltet es sich in Zinkoxyd und Wasser  $Zn(OH)_2 = H_2O + ZnO$ .

Zinkoxyd,  $ZnO$ , *Zincum oxydatum*. Das im Handel unter dem Namen Zinkweiss oder Schneeweiss vorkommende Zinkoxyd, in dem Arzneibuche als *Zincum oxydatum crudum* aufgenommen, wird im Grossen in der Weise dargestellt, dass man Zink in Thonretorten bis zum Verdampfen erhitzt und die Dämpfe in Kammern treten lässt, durch welche ein starker Luftstrom streicht. Die Zinkdämpfe verbrennen mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinkoxyd, welches von dem Luftstrom nach anderen Kammern fortgerissen wird, in denen es sich absetzt. Man erhält es so als ein zartes weisses Pulver, welches vielfache Anwendung als weisse Anstrichfarbe gefunden und zum Theil das giftige Bleiweiss ersetzt hat. Die Alchemisten bezeichneten es auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seiner Bildungsweise als *Lana philosophica*, *Nix alba*, *Nihilum album*, *Flores Zinci*.

Dieses Präparat dient ausschliesslich dem äusserlichen Gebrauche und darf niemals zu Medicamenten für innerlichen Gebrauch verwendet werden.

Ausser dem rohen Zinkoxyd enthält das Arzneibuch noch ein reines unter dem Namen *Zincum oxydatum*. Dasselbe wird in der Weise dargestellt, dass man aus einer Zinksulfatlösung durch Natriumcarbonat basisches Zinkcarbonat fällt und dieses durch Decantiren sorgfältig wäscht, bis das Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der abgepresste und getrocknete Niederschlag wird alsdann so lange geglüht, bis eine Probe mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust.

Beim Glühen zeigt das Zinkoxyd (sowohl das reine wie das rohe) die Eigenthümlichkeit, dass es in heissem Zustande citronengelb gefärbt ist, beim Erkalten aber wieder weiss wird.

**Prüfung des Zinc. oxydat. crud.** Es sei ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich für eine Zeitlang gelb färbt (beim Erkalten aber wieder weiss wird). Diese Prüfung ist also eine Identitätsprüfung. — In verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen, also kein Zinkcarbonat enthalten. — Wird die essigsäure Lösung vorsichtig mit Natronlauge versetzt, so soll sich ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) bilden, der sich auf Zusatz eines Ueberschusses von Natronlauge zu einer klaren, ungefärbten Flüssigkeit löst. Eine Abscheidung von braunen Flocken würde eine Verunreinigung durch Eisen anzeigen. — 0,2 g Zincum oxydat. crudum in 2 g verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst, sollen nach dem Erkalten durch zugesetztes Jodkalium nicht verändert werden. Diese Reaction bezieht sich auf eine etwaige Verunreinigung mit Bleicarbonat; bei Gegenwart desselben würde sich auf Zusatz von Jodkalium gelbes Jodblei bilden. Das vorhergehende Erkaltenlassen ist deshalb vorgeschrieben, weil Jodblei in heissem Wasser nicht ganz unlöslich ist, in heissen Lösungen also ein geringer Bleigehalt übersehen werden könnte.

**Prüfung des Zincum oxydatum (pur.).** Es sei ein weisses, feines, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in verdünnter Essigsäure leicht auflöst. — Beim Erhitzen soll es sich vorübergehend gelb färben (Identitätsreaction wie vorher). — Wird das Zinkoxyd mit Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure sowohl durch Baryumnitrat als durch Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. Eine starke Trübung oder gar ein Niederschlag würde im ersten Falle einen zu hohen Gehalt an Schwefelsäure, im zweiten an Chloriden angeben; Spuren beider Verunreinigungen sind zugelassen. — In 10 Th. verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen (Zinkcarbonat). — Die so erhaltene essigsäure Lösung soll auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse klar und farblos bleiben (braune Färbung oder Flocken würden auf Eisen schliessen lassen) und auf weiteren Zusatz von Ammoniumoxalat und Natriumphosphat nicht getrübt werden. Eine durch Ammoniumoxalat entstandene Trübung würde Calcium-, eine durch Natriumphosphat hervorgerufene Calcium- oder Magnesiumverbindungen anzeigen; auf schliesslichen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zur klaren ammoniakalisch-essigsäuren Lösung soll sich nun aber ein reichlicher, rein weisser Niederschlag von Zinksulfid abscheiden. Eine dunkle Färbung des Niederschlages würde eine Verunreinigung durch fremde Metalle, z. B. Eisen, anzeigen.

**Zinkchlorid,  $ZnCl_2$ , Zincum chloratum, Chlorzink.** Kleine Mengen dieses Präparates erhält man vortheilhaft durch Auflösen von reinem Zinkcarbonat oder Zinkoxyd in reiner Salzsäure und Eindampfen der klaren Lösung. Im Grossen wird es aus metallischem Zink in nachstehender Weise dargestellt:

Metallisches Zink wird mit Salzsäure übergossen und die Reaction nöthigenfalls durch Erwärmen unterstützt, doch muss bis zu Ende ein kleiner Ueberschuss metallisches Zink verbleiben. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Chlorgas gesättigt, um das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz überzuführen. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und setzt in kleinen Portionen so lange reines Zinkoxyd hinzu, bis nichts mehr davon gelöst wird. Das Eisen fällt dabei als Eisenhydroxyd nieder; die Flüssig-

keit wird filtrirt, das Filtrat bei mässigem Feuer in Porzellangefässen möglichst rasch zur Trockne verdampft und noch warm in kleine erwärmte Gläser gefüllt, deren Stopfen man paraffinirt.

Das Chlorzink bildet schwere weisse Massen, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit annehmen und zerfliessen. In Wasser löst es sich leicht auf, doch ist die wässrige Lösung in der Regel durch etwas basisches Zinkchlorid getrübt, welches sich durch Einwirkung von Wasser auf das Zinkchlorid bildete:



auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet diese Trübung. Zinkchlorid ist auch in Alkohol löslich. — Erhitzt schmilzt das Chlorzink und kann dann ähnlich dem Höllenstein in Formen ausgegossen werden; bei circa 700° C. destillirt es fast unzersetzt über. — In der Medicin dient das Chlorzink hauptsächlich als ein kräftiges Aetzmittel; in der Technik wird es angewendet zur Bereitung des Pergamentpapiers, als Condensationsmittel zur Darstellung vieler chemischer Präparate, z. B. des Malachitgrüns und des Fluoresceïns; seiner antiseptischen Eigenschaften wegen zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen und zu mancherlei Desinfectionszwecken.

**Prüfung.** Es sei ein weisses, an der Luft zerfliessliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Erhitzt schmilzt es und bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich zum Theil in Form weisser Dämpfe. Der hinterbleibende Rückstand erscheint, so lange er heiss ist, gelb gefärbt und besteht aus Zinkoxyd. — Die wässrige Lösung soll sauer reagiren und auf Zusatz von Schwefelammonium einen weissen Niederschlag von Zinksulfid ZnS geben. Auf Zusatz von Silbernitrat soll weisses Chlorsilber ausfallen, auf Zusatz von Ammoniak weisses Zinkhydroxyd  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; beide Niederschläge müssen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak vollkommen lösen. — Alle vorstehenden Prüfungen bezwecken die Identität festzustellen.

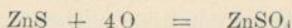
Mit dem gleichen Gewicht Wasser soll das Zinkchlorid eine farblose, klare Lösung geben. Eine Gelbfärbung könnte von Eisen herrühren, bei einem zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid würde die Lösung trübe erscheinen. — Wird die so erhaltene Lösung mit dem 3fachen Volumen Alkohol versetzt, so soll der sich bildende flockige Niederschlag auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder verschwinden. Auch diese Reaction nimmt Rücksicht auf einen zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid. — Eine 10%ige, mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung soll auf Zusatz von Baryumnitrat keinen Niederschlag geben, also keine Schwefelsäure enthalten. — Dieselbe Lösung darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich nicht färben; eine dunkle Färbung könnte von Kupfer oder Blei herrühren. — 1 g Zinkchlorid soll mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben, aus welcher durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss ein rein weisser Niederschlag ausfallen soll. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit soll beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Der weisse Niederschlag besteht aus Schwefelzink ZnS; eine dunkle Färbung desselben würde auf Verunreinigung mit Eisen schliessen lassen. Ein beim Glühen nicht flüchtiger Rückstand könnte von einer Verunreinigung oder Verfälschung durch Salze der Alkalien oder der alkalischen Erden (Chlorcalcium) herrühren.

Zinkbromid,  $\text{ZnBr}_2$ , bildet sich durch Einwirkung von Bromdampf auf Zink bei Rothglut und sublimirt in weissen Nadelchen.

Zinkjodid,  $\text{ZnJ}_2$ , *Zincum jodatum*, bildet sich beim Erwärmen von Zink mit Jod und Wasser. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich die wasserfreie Verbindung in Octaëdern aus. Eine Lösung dieses Salzes, mit Stärkelösung gemischt, findet in der analytischen Praxis unter dem Namen Jodzinkstärkelösung Anwendung als Reagens auf salpetrige Säure und freies Chlor.

Zinksulfit, *Zincum sulfurosum*,  $\text{ZnSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schwefligsaures Zink, wird durch Umsetzung conc. wässriger Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit unter Abkühlung (in der Wärme entstehen basische Zinksulfite) als krystallinisches Pulver erhalten, welches in 600 Th. Wasser löslich ist und als ungiftiges Antisepticum Verwendung findet.

Zinksulfat,  $\text{ZnSO}_4$ , *Zincum sulfuricum*, Zinkvitriol. Gewöhnliches Werkzink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung, wie unter Zinkchlorid beschrieben, mit Chlorwasser und mit reinem Zinkoxyd behandelt. — Im Grossen gewinnt man es meist durch gelindes Rösten der natürlich vorkommenden Zinkblende  $\text{ZnS}$  an der Luft



und nachheriges Auslaugen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt aus der wässrigen Lösung das Zinksulfat mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle sind denen des Magnesiumsulfates (Bittersalzes) isomorph, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, dass ihre wässrige Lösung sauer reagirt (s. S. 184).

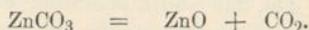
Prüfung. Es seien farblose Krystalle, die in 0,6 Th. Wasser löslich, dagegen in Spiritus unlöslich sind. Die wässrige Lösung soll sauer reagieren und mit Baryumnitrat einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben (Reaction auf Schwefelsäure). — Natronlauge bringt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  hervor, der sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren farblosen Flüssigkeit löst, in der dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ein weisser Niederschlag von Zinksulfid  $\text{ZnS}$  entsteht (Identitätsreaction für Zink).

Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden, also kein Chlor enthalten. — Dieselbe mit Salzsäure angesäuerte und unter Erwärmen mit Chlorwasser gemischte Lösung soll auf Zusatz von Sulfoeyankalium (Rhodankalium) sich nicht roth färben, auch durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Die erste Prüfung weist auf eine Verunreinigung mit Eisen, die zweite auf ein anderes Metall hin, z. B. Blei, Kupfer. Die Oxydation des Eisens durch Chlorwasser ist nöthig, da das Sulfoeyankalium nur Eisenoxydsalze anzeigt.

Wird 1 g des *Zincum sulfuricum* in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Ammoniak gemischt, so soll sich eine klare Flüssigkeit bilden, in der durch Natriumphosphat kein Niederschlag entsteht, andernfalls liegt eine Verunreinigung mit Magnesiumsulfat vor. Dagegen soll das Zink aus der vorerwähnten ammoniakalischen Lösung beim Einleiten eines Ueberschusses von Schwefelwasserstoff vollständig als weisses Schwefelzink  $\text{ZnS}$  ausfallen, und die von demselben abfiltrirte Lösung soll beim Glühen vollkommen flüchtig sein (ein Rückstand würde auf Magnesium oder Alkalien oder alkalische Erden schliessen lassen). — Beim Erwärmen des Salzes mit Natronlauge soll kein Geruch nach Ammoniak auftreten; es sollen also Ammoniumsalze ab-

wesend sein. — Endlich soll die wässrige Lösung auf Zusatz eines Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure, einigen Stückchen Zink und etwas Jodzinkstärkelösung keine blaue Färbung annehmen. Diese Prüfung bezieht sich auf einen Gehalt an salpetersaurem Salz. Die Salpetersäure würde durch den nascirenden Wasserstoff zu Salpetrigsäureanhydrid reducirt; dieses würde aus dem Zinkjodid Jod in Freiheit setzen, welches letzteres dann die Stärke blau färben würde. — Eine Verunreinigung mit Salpetersäure ist nicht gerade häufig, aber möglich, da in der Technik bisweilen das Zinkoxyd aus den Erzen durch Glühen unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure gewonnen wird.

**Zinkcarbonat**,  $ZnCO_3$ , kommt natürlich als Galmei, *Lapis calaminaris* vor. Durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalicarbonaten, z. B. Natriumcarbonat, werden stets basische Zinkcarbonate von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Durch Glühen gehen dieselben in Zinkoxyd über.



**Zinksulfid**,  $ZnS$ , Schwefelzink, kommt als Zinkblende natürlich vor. Künstlich wird es erhalten durch Fällen einer essigsauren oder alkalischen Zinksalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein weisses, in allen starken Mineralsäuren, z. B.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  u. s. w. lösliches Pulver. In Essigsäure ist es unlöslich.

#### Reactionen auf Zinkverbindungen.

Natronlauge bringt in Zinksalzlösungen einen weissen Niederschlag von  $Zn(OH)_2$  hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt aus alkalischen oder essigsauren Zinklösungen weisses Schwefelzink, welches in Salzsäure löslich ist. — Mit Cobaltnitrat auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht, nehmen Zinksalze eine schön grüne Färbung an.

#### Cadmium.

*Cadmium.*  $Cd = 111,6$ .

Das Cadmium begleitet das Zink in fast allen seinen Erzen. Da es leichter flüchtig ist als das Zink (es siedet schon bei  $860^\circ C$ ), so kann es bei der Gewinnung des letzteren durch fractionirte Destillation erhalten werden.

Es ist ein dem Zink äusserlich sehr ähnliches Metall, welches sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig, leicht aber in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

**Cadmiumoxyd**,  $CdO$ , wird durch Glühen von Cadmiumnitrat als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Cadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2$ , erhält man durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure. Es ist dem Zinkchlorid sehr ähnlich.

Cadmiumjodid,  $\text{CdJ}_2$ , wird dargestellt durch Einwirkung von Jod auf metallisches Cadmium bei Gegenwart von Wasser. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloide.

Cadmiumsulfat,  $\text{CdSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auflösen des Cadmiumoxydes in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet weisse, in Wasser lösliche Krystallnadeln und wird bisweilen zu Augenwässern verordnet.

Cadmiumsulfid,  $\text{CdS}$ , Schwefelcadmium, wird aus Cadmiumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schön gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es findet Verwendung als gelbe Malerfarbe. Da das Cadmiumsulfid, ebenso wie das Arsensulfid, gelb gefärbt ist, ausserdem auch aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so können beide Verbindungen einmal mit einander verwechselt werden. Sie sind dadurch leicht zu unterscheiden, dass Cadmiumsulfid in Schwefelammonium unlöslich, Arsensulfid darin aber löslich ist.

### Blei.

*Plumbum.* Pb = 206,4.

Das Blei findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz  $\text{PbS}$ , ferner als Weissbleierz  $\text{PbCO}_3$  und als Rothbleierz  $\text{PbCrO}_4$ .

Zur Gewinnung des metallischen Bleies dient vorzugsweise der Bleiglanz. Bei dem Röstverfahren wird der Bleiglanz (Bleisulfid  $\text{PbS}$ ) in Flammöfen unter Luftzutritt so lange erhitzt (geröstet), bis ein Theil desselben in ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt ist:



Wird nun unter Luftabschluss die Temperatur erhöht, so entsteht durch Einwirkung des gebildeten Bleioxyds oder Bleisulfates auf das noch vorhandene Bleisulfid metallisches Blei nach folgenden Reactionen:



Das ausgeschmolzene Blei sammelt sich an der Sohle des Ofens und wird durch einen Kanal oder „Stich“ abgezogen.

Es ist ein bläulich graues, sehr weiches, dehnbares Metall von geringer Festigkeit und schmilzt bei  $335^\circ$ . Sein spec. Gewicht ist = 13,44. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Blei in trockener Luft beständig, an feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich unter

Bildung basischen Bleicarbonates. An der Luft zum Schmelzen erhitzt, überzieht es sich zunächst mit einem dunkelgrauen Häutchen von Bleisuboxyd  $Pb_2O$ , bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in gelbes Bleioxyd  $PbO$ .

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht löslich dagegen ist es in mässig concentrirter Salpetersäure.

Hervorzuheben ist noch, dass einige Legirungen des Bleies mit anderen Metallen einen auffallend niedrigeren Schmelzpunkt haben als das Blei selbst. So schmilzt eine Legirung aus gleichen Theilen Blei und Zinn schon bei  $186^{\circ}$  und wird unter dem Namen „Schnellloth“ zum Löthen benutzt. — Eine andere, wegen ihrer Härte und geringen Abnutzung geschätzte Legirung ist das zum Guss von typographischen Lettern benutzte Lettern- oder Schriftmetall, welches aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon besteht.

Die Verwendung des Bleies zu technischen Zwecken ist eine sehr ausgedehnte. Man benutzt es in Form von Blechen, Röhren, Drähten überall da, wo es sich um Beständigkeit gegen Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, z. B. in Schwefelsäurefabriken. Ferner werden Bleiröhren für Wasserleitungen benutzt. Metallisches Blei wird von kalkhaltigem Wasser fast gar nicht angegriffen, da sich in den Röhren sehr bald ein Ueberzug von unlöslichen Kalksalzen bildet, der eine Auflösung von Blei verhindert. Das Bleischrot wird dargestellt, indem man arsenhaltiges Blei in geschmolzenem Zustande von Thürmen herab durch siebförmige Oeffnungen aus einer Höhe von 40—50 m in Wasser fallen lässt.

Das Blei bildet mehrere Oxyde, von denen nachstehend die wichtigsten aufgeführt sind.

$PbO$	$Pb_3O_4$	$PbO_2$
Bleioxyd.	Mennige.	Bleisuperoxyd.

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

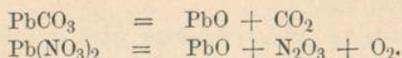
#### a) Oxyde.

Bleioxyd,  $PbO$ , *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, Bleiglätte, wird gewonnen durch andauerndes Erhitzen von geschmolzenem Blei an der Luft in grossen Treibherden (s. unter Silber).



Erhitzt man das gebildete Bleioxyd zum Schmelzen und lässt es dann erkalten, so zerfällt es in glänzende rhombische Schuppen und wird in diesem Zustande „Bleiglätte oder Lithargyrum“ genannt. — Ausserdem kommt im Handel noch ein als „Massicot“ bezeichnetes Präparat vor, welches ein hellgelbes Pulver darstellt.

Dasselbe wird durch Glühen von Bleicarbonat oder Bleinitrat in der Weise gewonnen, dass man ein Schmelzen des gebildeten Bleioxydes sorgfältig vermeidet.



Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bleioxyd eine starke Base. Es absorbiert aus der Luft Kohlensäure und ertheilt Wasser, indem es sich zu Bleihydroxyd löst, alkalische Reaction. Es verseift ähnlich wie andere starke Basen (z. B. KOH, NaOH) die Fette und Oele; die resultirenden Bleiseifen führen in der Praxis den Namen „Pflaster“.

Technisch findet es ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Krystallglas, für Glasuren von Thonwaaren, zur Darstellung von Mennige, Bleizucker, Firnissen, Kitten u. dergl.

Prüfung. Es sei ein röthlich gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit löst; aus der salpetersauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Bleisulfid  $\text{PbS}$ , verdünnte Schwefelsäure weisses Bleisulfat  $\text{PbSO}_4$ , welches letztere in Natronlauge löslich ist. (Identitätsreactionen für Blei.)

Beim Glühen (in einem Porzellantiegel) sollen 100 Th. höchstens 2 Th. Glühverlust geben. Es entspricht dies einem Gehalt von etwa 10% basischem Bleicarbonat. Ein grösserer Glühverlust würde einen höheren Gehalt dieser Verunreinigung anzeigen. — Wird aus der salpetersauren Lösung das Blei mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so darf das Filtrat auf Zusatz eines Ueberschusses an Ammoniak nur ganz geringe bläuliche Färbung annehmen (von Kupfer herrührend), ebenso darf nur ein ganz geringer bräunlicher Niederschlag sich bilden (von Eisen herrührend). — Werden 5 g Bleiglätte mit 5 ccm Wasser geschüttelt, darauf allmählig 20 ccm verdünnte Essigsäure zugegeben und längere Zeit erhitzt, so darf der in Essigsäure unlösliche Rückstand nicht mehr als 0,075 g oder 1,5% betragen. Die Bestimmung wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter vorgenommen. In Essigsäure unlösliche Verunreinigungen sind metallisches Blei, Bleisulfat, Sand.

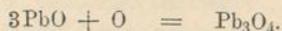
Zu bemerken wäre noch, dass von allen Handelssorten allein die sog. „präparirte englische Bleiglätte“, welche aus metallischem Blei gewonnen wird, den Anforderungen des Arzneibuches genügt, während Massicot in den seltensten Fällen probehaltig ist.

Bleihydroxyd,  $\text{Pb(OH)}_2$ , wird durch Aetzkalkalien aus Bleisalzlösungen als weisser Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser etwas löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction. An der Luft zieht es Kohlensäure an und geht allmählig in basisches Bleicarbonat über. Beim Glühen spaltet es sich in Wasser und Bleioxyd

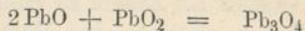


Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , *Minium*. Wird im Grossen durch 20—24stündiges Erhitzen (Brennen) von Bleiglätte oder Massicot bei Luft-

zutritt in thönernen Muffeln bis zu schwacher Rothgluth gewonnen. Dabei bildet sich die Mennige aus dem Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.



Sie ist ein schön rothes, in Wasser unlösliches Pulver. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach lässt sie sich auffassen als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd:



eine Annahme, welche durch das chemische Verhalten der Mennige an Wahrscheinlichkeit gewinnt: Beim Erwärmen der Mennige mit Salzsäure werden Chlorblei und freies Chlor gebildet, letzteres durch Einwirkung des Bleisuperoxydes auf die Salzsäure.

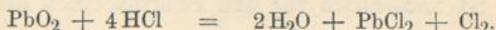
Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht nur das Bleioxyd in Lösung, das Bleisuperoxyd bleibt als braunes Pulver zurück. Letzteres kann jedoch ebenfalls leicht in Lösung gebracht werden, wenn man es durch ein Reductionsmittel (z. B. Oxalsäure) zu Bleioxyd reducirt. Das Arzneibuch schreibt zu diesem Zwecke einen Zuckerzusatz vor. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker bildet sich dann Oxalsäure, welche die Reduction bewirkt.

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

**Prüfung.** Es sei ein schweres, rothes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, beim Erhitzen mit Salzsäure freies Chlor entwickelt. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von Bleichlorid aus (Identitätsreaction).

Werden 5 g Mennige in einer Mischung von 10 ccm Acid. nitric. und 10 ccm Wasser nach Zusatz von 1 g Zucker unter Erwärmen gelöst, so darf der hinterbleibende Rückstand nicht mehr als  $0,075 = 1,5\%$  betragen. Derselbe wird auf einem bei  $100^\circ$  getrockneten und gewogenen Filter bestimmt und kann aus Bleisulfat, Sand etc. bestehen.

Bleisuperoxyd,  $\text{PbO}_2$ , *Plumbum hyperoxydatum*, hinterbleibt beim Ausziehen der Mennige mit verdünnter Salpetersäure als braunes, unlösliches Pulver. Mit Salzsäure entwickelt es freies Chlor.



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

Das Bleisuperoxyd ist der Hauptbestandtheil des bei der Streichholzfabrikation vielgebrauchten sog. „Gemenges“.

## b) Salze des Bleies.

**Bleichlorid**,  $\text{PbCl}_2$ , *Plumbum chloratum*, Chlorblei, wird durch Versetzen einer conc. Bleisalzlösung mit Salzsäure als weisser Niederschlag erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Dagegen löst es sich in 30 Th. siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden, weissen Nadeln aus. — In der Pharmacie wird es bisweilen als Zusatz zu Höllensteinstiften benutzt. 2—3 Procent dieses Salzes verleihen den Höllensteinstiften eine für viele Zwecke erwünschte Härte und Festigkeit.

**Bleijodid**,  $\text{PbJ}_2$ , *Plumbum jodatum*, Jodblei, scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Kaliumjodid als goldgelber Niederschlag aus. Es löst sich in etwa 2000 Th. kaltem bzw. 200 Th. siedendem Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung in schönen gelben Schuppen aus. In Kaliumjodid und in Ammoniumchlorid ist es, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Beim Glühen des Bleijodids entweichen violette Joddämpfe, und es hinterbleibt Bleioxyd.

**Bleisulfat**,  $\text{PbSO}_4$ , *Plumbum sulfuricum*, schwefelsaures Blei, fällt als weisser Niederschlag aus Bleisalzlösungen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. In Wasser, Säuren, Alkohol ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natronlauge und in basisch weinsaurem Ammon<sup>1)</sup>. Durch diese Reaction unterscheidet es sich leicht von dem sonst ähnlichen Baryumsulfat. — In conc. Schwefelsäure ist es etwas löslich, fällt aber beim Verdünnen derselben mit Wasser vollkommen aus, wenn man die Mischung stehen lässt. Es ist dies für viele Präparate, bei deren Darstellung rohe Schwefelsäure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit.

**Bleinitrat**,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , *Plumbum nitricum*, salpetersaures Blei. Wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten und bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Bleiverbindungen.

**Neutrales Bleicarbonat**,  $\text{PbCO}_3$ , kommt natürlich als Weissbleierz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Ammoniumcarbonat erhalten werden. Viel wichtiger als dieses neutrale Salz ist namentlich für den Pharmaceuten das

**Basische Bleicarbonat**, *Cerussa* oder Bleiweiss.

Dieses wichtige Präparat wird im Princip durch Ueberführung von basischem Bleiacetat in basisches Bleicarbonat dargestellt. In-

<sup>1)</sup> Unter basisch weinsaurem Ammon versteht man eine Mischung von Weinsäure und Ammoniak, in welcher letzteres vorwaltet.

dessen haben sich im Verlaufe der Zeit mehrere verschiedene Methoden zur Erzeugung von Bleiweiss herausgebildet, welche von einander physikalisch nicht unerheblich abweichende Producte liefern. Die wichtigsten sind das holländische, deutsche, französische und englische Verfahren.

**Die holländische Methode.** Man benutzt dabei etwa 25 cm hohe, glasirte Thontöpfe, welche in einem Drittel ihrer Höhe Spitzenansätze haben, auf welche spiralenförmig aufgerollte Bleibleche gestellt werden. Auf den Boden der Töpfe bringt man etwas Essig, bedeckt dieselben mit Bleiplatten, stellt die so beschickten Töpfe in Reihen über oder nebeneinander auf und deckt das Ganze mit ausgenutzter Lohe oder mit Dünger. Bei der Verwesung dieser letzteren entwickelt sich Wärme, durch welche der Essig verdampft; mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft entsteht basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Zersetzung der organischen Substanzen entstehende Kohlensäureanhydrid in basisches Bleicarbonat umgewandelt wird. Nach etwa 4 Wochen nimmt man die Bleirollen heraus, klopft das gebildete Bleiweiss ab und reinigt es durch Ausziehen mit Wasser (um Bleiacetat zu entfernen) und Schlämmen. Die Bleistreifen gelangen wieder in die Töpfe zurück und machen dasselbe Verfahren wiederholt durch. — Das so erhaltene Bleiweiss ist sehr hoch geschätzt, weil es eine bedeutende Deckkraft besitzt.

Nach der deutschen Methode werden winkelig gebogene Bleiplatten in geheizten Räumen aufgehängt, an deren Boden sich Essig und Lohe befindet und in die man Kohlensäure einpumpen kann. In manchen Gegenden benutzt man als Kohlensäurequelle auch gährende Flüssigkeiten, z. B. Most. Nach einiger Zeit wird das gebildete Bleiweiss gesammelt und gleichfalls durch Waschen und Schlämmen gereinigt. Es ist in seiner Qualität dem nach holländischer Methode erhaltenen gleichwerthig.

**Französische Methode.** Durch Einwirkung von Essig auf überschüssige Bleiglätte wird eine conc. Lösung von basischem Bleiacetat dargestellt, welche durch Einpressen von Kohlensäureanhydrid in basisches Bleicarbonat übergeführt wird.

**Englische Methode.** Dieselbe ist der französischen durchaus ähnlich, nur wird die Lösung des basischen Bleiacetates durch Kochen von neutralem Bleiacetat mit Bleioxyd (also wie unser *Liq. Plumbi subacetici*) dargestellt. Die nach dem französischen und englischen Verfahren dargestellten Präparate besitzen geringere Deckkraft als die erstbeschriebenen und sind daher weniger geschätzt.

Das Bleiweiss ist ein weisses, schweres, leicht abfärbendes, in Wasser unlösliches Pulver. In Säuren löst es sich unter Kohlensäureentwicklung zu den betreffenden Salzen auf. Durch Erhitzen geht es in Bleioxyd über. Die im Handel vorkommenden Sorten haben wechselnde chemische Zusammensetzung. Das Arzneibuch hat durch die Forderung, dass der Glührückstand nicht weniger als 85 % betragen soll, ausgedrückt, dass das von ihm aufgenommene Bleiweiss die Zusammensetzung  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  haben soll; in der That ist dies die durchschnittliche Zusammensetzung der guten Sorten. — Unter dem Namen Kremserweiss kommt ein mit Hilfe von Leimwasser in Stücke geformtes Bleiweiss im Handel vor. — Perlweiss ist durch Indigo bläulich gefärbtes Bleiweiss. — Ha m-

burger oder Venetianerweiss sind mehr oder minder mit Baryumsulfat gemischte Bleiweissorten.

**Prüfung.** Das Bleiweiss sei entweder ein schweres weisses Pulver, oder bilde leicht zerreibliche, specifisch schwere Massen. In Wasser soll es unlöslich sein, in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure sich unter Aufbrausen lösen. In einer solchen Lösung soll sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid  $PbS$ , auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von Bleisulfat  $PbSO_4$  bilden (Identitätsreaction).

In einer Mischung von 2 cem Salpetersäure und 4 cem Wasser soll 1 g Bleiweiss sich entweder vollkommen lösen oder höchstens 0,01 g (= 1 %) Rückstand hinterlassen, der aus Bleisulfat oder Sand bestehen kann. — In der salpetersauren Lösung bringt Natronlauge einen weissen Niederschlag von Bleihydroxyd  $Pb(OH)_2$  hervor, der sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder auflöst. Wird diese alkalische Bleilösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, so darf sich keine bleibende Trübung bilden. Diese Prüfung bezieht sich auf eine event. Verfälschung mit Baryumcarbonat; wie unter Bleisulfat angegeben, unterscheiden sich die Sulfate des Bleies und des Baryums dadurch, dass letzteres in Natronlauge unlöslich, ersteres darin aber löslich ist. — Wird aus der alkalischen Lösung das Blei durch einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanid nicht verändert werden (weisser N. = Zink, Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

Beim Glühen sollen 100 Th. Bleiweiss etwa 85 Th. Bleioxyd hinterlassen. Damit fordert, wie schon erwähnt, das Arzneibuch ein Bleiweiss, welches etwa der Formel  $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  entspricht. Das Glühen muss in einem Porzellantiegel vorgenommen werden.

**Bleisulfid,  $PbS$ , *Plumbum sulfuratum*, Schwefelblei,** kommt natürlich als Bleiglanz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten werden. Es ist in Alkalien und in Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, unlöslich.

#### Reactionen auf Bleiverbindungen.

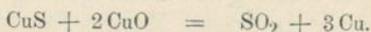
Schwefelsäure giebt weisses Bleisulfat, das in Natronlauge und basisch weinsaurem Ammon löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, das in Salpetersäure löslich ist. — Chromsaure Salze geben gelbes Bleichromat, das in Säuren unlöslich, dagegen in Natronlauge löslich ist. — Kaliumjodid fällt gelbes Bleijodid, das in viel heissem Wasser und in einem Ueberschuss von Kaliumjodid, ferner in Ammoniumchlorid löslich ist.

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

**Kupfer.***Cuprum.* Cu = 63,5.

Das Kupfer findet sich gediegen in beträchtlichen Mengen in Nordamerika, Cornwall, Sibirien, Schweden und andern Gegenden. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen sind die wichtigsten: Rothkupfererz (Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Lasur und Malachit (beides basische Kupfercarbonate), ferner Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz (sämmtlich schwefelhaltig). Das Kupfer wurde im Alterthum vorzugsweise von Cypern bezogen; es erhielt daher den Namen „*aes cyprium*“, woraus schliesslich *Cuprum* wurde.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist einfach; diese werden geröstet, hierauf wird durch Erhitzen mit Kohle das metallische Kupfer ausgeschmolzen. — Viel complicirter gestaltet sich dagegen die Verarbeitung der Schwefel und Eisen enthaltenden Kupfererze, aus denen gegenwärtig die Hauptmenge des verbrauchten Kupfers gewonnen wird. Nach dem am meisten verbreiteten, sog. englischen Verfahren werden die zerkleinerten Erze zunächst an der Luft geröstet, bis ein Theil des Schwefelkupfers und des Schwefeleisens zu Kupferoxyd bezw. Eisenoxyd verbrannt ist. Das Röstgut wird dann wiederholt mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen, wobei das noch vorhandene Schwefeleisen sich mit dem gebildeten Kupferoxyd zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd umsetzt; letzteres geht in die Schlacken über. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den sog. Kupferstein, im Wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Dieses wird nun mehrmals gegläht, bis sich ähnlich wie bei der Gewinnung des Bleies metallisches Kupfer gebildet hat.



Das so erhaltene Blasenkupfer ist noch stark verunreinigt, in Folge dessen noch sehr brüchig und wird behufs der Reinigung dem „*Polen*“ unterworfen. Diese Operation besteht darin, dass das Kupfer geschmolzen, mit Kohlenpulver bestreut und mit einer birkenen Stange so lange umgerührt wird, bis eine entnommene Probe die gewünschte Zähigkeit und Dehnbarkeit besitzt. Ist dies der Fall, so wird es in eiserne Formen ausgegossen.

Das Kupfer ist ein rothes, glänzendes, sehr dehnbares Metall. Es schmilzt bei etwa  $1300^\circ \text{C}$ . Sein spec. Gewicht ist = 8,9. An trockener Luft bleibt es unverändert und behält seinen Metallglanz bei. An feuchter Luft dagegen überzieht es sich allmählig mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat, die vom Volke fälschlich „*Grünspahn*“ genannt wird. Der auf Broncestatuen sich bildende grüne Ueberzug besteht im Wesentlichen aus derselben Verbindung und führt den Namen „*Patina*“. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Kupfer zu abblätterndem schwarzen Kupferoxyd,  $\text{CuO}$ .

Wichtig für den Pharmaceuten ist das Verhalten des Kupfers Säuren gegenüber. — In concentrirter heisser Schwefelsäure löst es

sich zu Cuprisulfat unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid. In Salpetersäure, verdünnter wie concentrirter, ist es leicht löslich unter Bildung von Cuprinitrat und Stickoxyd. In allen andern verdünnten und luftfreien Säuren dagegen (natürlich mit Ausnahme der Salpetersäure) ist es unlöslich. Enthalten die Säuren dagegen Luft aufgelöst, und dies ist stets der Fall, wenn sie nicht vorher längere Zeit bis zum Sieden erhitzt wurden, so wird Kupfer gelöst unter Bildung der betreffenden Salze. Es erklärt sich hieraus der Umstand, dass in blanken kupfernen Gefäßen saure Flüssigkeiten (Pflanzensäften) wohl gekocht werden können, nicht aber darin erkalten dürfen. Bei der Operation des Kochens nämlich wird die Luft ausgetrieben, so dass die luftfreien Säuren nicht lösend auf das Kupfer wirken können, während des Erkaltes dagegen wird wieder Luft aufgenommen und dann Kupfer von den Säuren gelöst.

Reines Kupfer wird bisweilen in der Homöopathie verordnet. Man erhält es am einfachsten, wenn man einen blankgescheuerten eisernen Nagel in eine conc. Cuprisulfatlösung stellt. Nach einiger Zeit hat sich Kupfer in Form eines braunen Pulvers am Eisen abgesetzt. Ebenso wie Eisen wirken auch Zink, Platin und Phosphor. Bei der Elektrolyse wird aus Kupferlösungen metallisches Kupfer am negativen Pol abgeschieden. Dieses Verhalten hat zur Begründung eines modernen Industriezweiges, der Galvanoplastik, Veranlassung gegeben.

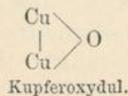
Wegen seiner hohen Politurfähigkeit und der leichten Bearbeitung dient das Kupfer zu einer grossen Anzahl von Gebrauchsgegenständen. Wegen seiner guten Leitungsfähigkeit für Electricität wird es als Kupferdraht in grossen Mengen für elektrische Kabel etc. gebraucht.

Von seinen Legirungen seien erwähnt Messing aus 1 Th. Zink und 3 Th. Kupfer bestehend. Wird die Menge des Kupfers erhöht, so erhält man Tombak.

Mit Zinn legirt, bildet das Kupfer die sog. Bronzen, z. B. die Kanonenbronze. Auch das Glockenmetall enthält Kupfer und Zinn und ist daher eine Bronze.

Das viel verarbeitete Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Das sog. Talmigold besteht aus etwa 90—95% Kupfer und 5—10% Aluminium. Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink.

Das Kupfer bildet zwei Verbindungen mit Sauerstoff,



Kupferoxyd.

denen wohlcharacterisirte Salze entsprechen. Die Verbindungen der Oxydulreihe, Cuproverbindungen genannt, sind meist unlösliche und, mit Ausnahme des Kupferoxydules selbst, ungefärbte Körper;

sie gehen leicht in die Oxydverbindungen über und besitzen für uns nur beschränktes Interesse. Wichtiger sind die Verbindungen der Oxydreihe, die Cuprerverbindungen. Sie sind meist löslich, in wasserhaltigem Zustand blau oder grün gefärbt, in wasserfreiem Zustande sind viele von ihnen farblos.

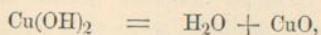
### Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen.

Cuprooxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Kupferoxydul, *Cuprum oxydulatum*. Kommt natürlich als Rothkupfererz vor und kann künstlich durch Reduction einer alkalischen Kupferlösung (s. Cuprihydroxyd) mittels Traubenzucker als ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden. Das Cuprohydroxyd  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  wird durch Versetzen einer Cuprosalzlösung mit Kali- oder Natronlauge in der Kälte als ein canariengelber Niederschlag erhalten, der beim Kochen unter Wasserverlust in rothes Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O}$  übergeht.

### Cupri- oder Kupferoxydverbindungen.

Cuprioxyd,  $\text{CuO}$ , Kupferoxyd, *Cuprum oxydatum*. Technisch wird dieser Körper dargestellt durch Glühen von Kupferspähen an der Luft oder durch Erhitzen von Kupfernitrat. Die so erhaltenen Präparate sind aber nur selten rein; für medicinische Zwecke ist das Kupferoxyd daher darzustellen durch Fällen einer Cuprisulfatlösung mit Natriumcarbonat und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Kupfercarbonates. Es ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Säuren und auch in Ammoniak löst. Eine Lösung in letzterem heisst *Schweizerisches Reagens* und hat die Eigenschaft, Cellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen.

Cuprihydroxyd,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , wird durch Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge als gallertartiger, hellblauer Niederschlag erhalten. Es ist in Säuren leicht löslich, ebenso löst es sich in Ammoniak; die letztere Lösung ist tiefblau gefärbt. Beim Erwärmen spaltet das Cuprihydroxyd schon unterhalb  $100^\circ \text{C}$ . Wasser ab und geht in schwarzes Cuprioxyd  $\text{CuO}$  über,



welches man auch direct durch Fällen siedender Lösungen von Cuprisalzen mit ätzenden Alkalien erhalten kann.

Gewisse organische Verbindungen, wie Glycerin, weinsaure Salze, Mannit u. a. besitzen die Fähigkeit, das Cuprihydroxyd zu lösen und dessen beim Erhitzen sonst erfolgende Spaltung in Wasser

und Cuprioxyd zu verhindern. — Es wird nöthig sein, etwas specieller hierauf einzugehen:

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, so bildet sich ein voluminöser blauer Niederschlag von Cuprihydroxyd  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Wird nun die Flüssigkeit erwärmt, so spaltet sich bei circa  $80^\circ \text{C}$ . das blaue Cuprihydroxyd in Wasser und schwarzes Cuprioxyd. — Fügt man jedoch vor dem Erhitzen der das Cuprihydroxyd enthaltenden Flüssigkeit etwas weinsaures Salz oder Glycerin hinzu, so erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, welche erhitzt werden kann, ohne dass Bildung von Cuprioxyd eintritt. Eine solche alkalisch-weinsaure Lösung von Cuprihydroxyd wird unter dem Namen *Fehling'sche Lösung* als Reagens auf Traubenzucker benutzt. — Fügt man nämlich der *Fehling'schen Lösung* unter Erwärmen ein Reduktionsmittel, z. B. Traubenzucker zu, so wird das Cuprihydroxyd zunächst zu Cuprohydroxyd  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  reducirt, — was man an den entstehenden gelben Streifen erkennt, — bei fortgesetztem Erwärmen zerfällt dann das Cuprohydroxyd in rothes Cuprooxyd und Wasser



Die Vorschrift zur *Fehling'schen Lösung* lautet:

1. 35,0 g Cupr. sulfur. pur. in 140 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst;
2. 140,0 „ Kalium tartaric. pur. in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst;
3. 108,0 „ Aetznatron in 250 ccm Wasser gelöst.

Lösung 2 und 3 werden gemischt, in die Mischung wird unter Umschütteln allmählig Lösung 1 eingetragen und das Ganze auf 1 Liter aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung werden durch 0,05 g Traubenzucker reducirt.

Cuprichlorid,  $\text{CuCl}_2$ , *Cuprum chloratum*, Kupferchlorid, wird durch Auflösen von Cuprioxyd in Salzsäure erhalten und krystallisirt aus wässrigen Lösungen mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in hellgrünen Nadeln.

Cuprisulfat,  $\text{CuSO}_4$ , *Cuprum sulfuricum*, Kupfervitriol, schwefelsaures Kupfer, wird im Grossen dargestellt durch Rösten von Kupferglanz an der Luft und Auslaugen des Röstgutes mit Wasser.



Es bildet grosse, schiefrhombische, blaue Krystalle mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen der Krystalle auf  $100^\circ \text{C}$ . werden 4 Mol. des Krystallwassers abgegeben, das fünfte Mol., das sog. Constitutionswasser, verflüchtigt sich erst beim Erhitzen über  $200^\circ \text{C}$ . Das vollkommen entwässerte Salz ist farblos, nimmt aber begierig Wasser auf und verwandelt sich dadurch wieder in ein blaues krystallinisches Pulver.

Das Arzneibuch hat zwei Sorten dieses Präparates aufgenommen.

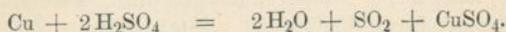
*Cuprum sulfuricum crud.* wird technisch, wie oben angegeben, durch Rösten von Kupferglanz erhalten. Es kommt zuweilen in

sehr reinem Zustande vor, bisweilen aber ist es stark verunreinigt, da es die Fähigkeit besitzt, mit Ferrosulfat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat zusammen zu krystallisiren. Es ist durch blosses Umkrystallisiren von diesen Verunreinigungen nicht zu befreien.

**Prüfung.** Die concentrirte wässerige Lösung soll sauer reagiren und mit Ammoniak übersättigt eine klare oder fast klare tiefblaue Lösung geben. Eine starke Trübung könnte von unzulässigen Mengen von Eisen- oder Thonerdeverbindungen herrühren.

Der rohe Kupfervitriol wird verwendet zur Füllung von galvanischen (*Daniell'schen* und *Meidinger'schen*) Elementen, ferner zur Herstellung galvanoplastischer Abdrücke aus Kupfer. Er wird ferner zum Beizen des Weizens benutzt, um den Brandpilz desselben zu zerstören. Erhebliche Mengen werden in der Zeugfärberei und -Druckerei und zum Imprägniren von Holz verbraucht.

*Cuprum sulfuricum pur.* Zur Darstellung werden möglichst reine Kupferspäne mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt. Unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid löst sich das Kupfer zu Cuprisulfat.



Die aus der erkalteten Lösung anschliessenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren oder durch Fällen mit Alkohol gereinigt. Sie sind meist kleiner als die des rohen Präparates, aber sonst von gleichem Aussehen.

Es sind blaue luftbeständige Krystalle, die in 1 Th. heissem oder 3,5 Th. kaltem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Baryumchlorid erzeugt in derselben einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, durch Ammoniak wird sie dunkelblau gefärbt.

**Prüfung.** Wird aus der erwärmten wässerigen Lösung alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das farblose Filtrat durch Ammoniak nicht gefärbt werden (Dunkelfärbung = Eisen) und nach dem Abdampfen keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen (Zink, Magnesium, Eisen).

Cuprinitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , *Cuprum nitricum*, wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist dunkelblau gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und geht beim Glühen in Kupferoxyd über.

Cupricarbonate. Das neutrale Salz ( $\text{CuCO}_3$ ) ist nicht bekannt. Durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Natriumcarbonat erhält man ein basisches Carbonat von der Formel  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Dieselbe Zusammensetzung hat der natürlich vorkommende Malachit. — Ein anderes basisches Cupricarbonat ist die gleichfalls natürlich vorkommende Lasur von der Zusammensetzung

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Die basischen Kupfercarbonate werden unter den Namen Berg-, Mineral-, Bremerblau als Malerfarben und zur Darstellung blauer bengalischer Flammen benutzt.

Cupriarsenit,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , wird als schön zeisiggrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Kupfersalzlösung ein lösliches Salz der arsenigen Säure zusetzt (z. B. Liq. Kali arsenicosi). Unter dem Namen „Scheele'sches Grün“ fand diese Verbindung früher vielfache Anwendung als Malerfarbe, ferner in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation; ihre Anwendung zu diesen Zwecken ist aber gegenwärtig gesetzlich verboten, um so mehr, als es in neuerer Zeit gelungen ist, ungefährlichen Ersatz (Chromoxyd = Chromgrün) für die zwar schönen, aber stark giftigen arsenhaltigen Grüne zu schaffen.

Das sog. „Schweinfurter Grün“ ist eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd.

Cuprisulfid,  $\text{CuS}$ , Schwefelkupfer, kommt natürlich als Kupferglanz vor und wird aus Kupfersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt, der in Salpetersäure und auch in Cyankalium löslich ist. In feuchtem Zustande oxydirt es sich an der Luft leicht zu Cuprisulfat  $\text{CuSO}_4$ .

#### Reactionen auf Kupferverbindungen.

Sie färben die nicht leuchtende Flamme grün. Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzen Niederschlag von  $\text{CuS}$ , der in Salpetersäure und in Cyankalium löslich ist. — Ammoniak erzeugt schon in grosser Verdünnung eine intensiv blaue Färbung. — Gelbes Blutlaugensalz ( $\text{FeCy}_6\text{K}_4$ ) giebt rothen Niederschlag von Ferrocyankupfer  $\text{FeCy}_6\text{Cu}_2$ . — Auf blankem Eisen wird — namentlich wenn dasselbe mit einem Zinkdraht umwunden ist — aus sauren Kupfersalzlösungen galvanisch metallisches Kupfer niedergeschlagen.

#### Silber.

*Argentum.* Ag = 107,6.

Das Silber kommt häufig gediegen vor und findet sich bisweilen in nicht unbeträchtlichen Mengen; so wird im Museum zu Kopenhagen ein Stück von etwa 250 kg Gewicht gezeigt, welches in Norwegen gefunden wurde, und in Südperu fand man sogar eine über 400 kg schwere Masse.

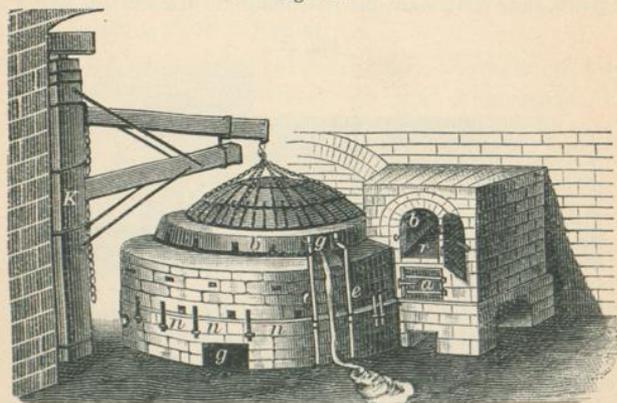
Von seinen Erzen sind die wichtigsten: Silberglanz (Schwefelsilber  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Hornsilber (Chlorsilber  $\text{AgCl}$ ). Ausserdem ist es

stets enthalten im Fahlerz, im Rothgültigerz und in jedem Bleiglanz.

Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist je nach der Art der Erze eine sehr verschiedene. Ist das Silber in ihnen in gediegenem Zustande enthalten, so kann es durch einfaches Ausschmelzen gewonnen werden. — Viel complicirter aber wird die Abscheidung des Silbers aus den Erzen, die neben Silber noch Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten. Nachstehend sollen in Kürze die wichtigsten Verfahren besprochen werden, welche zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht werden.

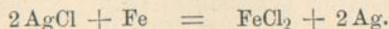
Das Extractionsverfahren, vorzugsweise in Deutschland benutzt. Die Eisen, Kupfer und Schwefel enthaltenden Silbererze werden geröstet und hierauf mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen. Ein Theil des Schwefels verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid; man erhält schliesslich ein Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat. Letzteres wird durch Wasser aus-

Fig. 22.



gezogen. Aus der Lösung des Silbersulfates wird durch Kupfer metallisches Silber ausgefällt.

Das Amalgamationsverfahren. Die zerkleinerten Erze werden unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Der Schwefel des Schwefelsilbers verbrennt, und es bildet sich Chlorsilber. Das gepulverte Röstgut wird in rotirenden Fässern mit Eisenpulver und Wasser in Berührung gebracht, wodurch das Chlorsilber zu metallischem Silber reducirt wird, welches sich als feiner Schlamm zu Boden setzt.



Hierauf bringt man Quecksilber in die Fässer. Dasselbe löst das Silber auf. Man lässt das gebildete Amalgam ablaufen und unterwirft es der Destillation. Das leicht flüchtige Quecksilber entweicht und wird gewonnen, als Rückstand verbleibt das Silber.

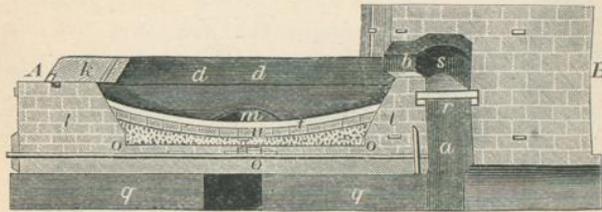
Nicht unbedeutende Mengen von Silber werden auch noch aus silberhaltigen Bleierzen abgeschieden. Zu diesem Zwecke gewinnt man zuerst, wie dies unter Blei beschrieben wurde, metallisches Blei, welchem nun das Silber beigemischt ist. Die Abscheidung des Silbers aus dem Blei ist noch vorteilhaft, wenn letzteres mehr als  $\frac{1}{100}$  Proc. davon enthält. — Man schmilzt das silberhaltige Blei und lässt es langsam erkalten. Dabei scheiden sich zuerst

Krystalle von fast reinem Blei aus. Dieselben werden ausgeschöpft und die zurückbleibende, leichter als reines Blei schmelzende Legirung von Silber und Blei ist nun relativ reicher an Silber geworden. Man wiederholt diese, nach ihrem Erfinder *Pattinson* „*Pattinsoniren*“ genannte, Operation so oft, bis die Legirung etwa 1% Silber enthält und unterwirft sie alsdann der Treibarbeit oder *Cupellation*. Dies geschieht in dem Treibofen, dessen unterer Theil in Fig. 23 im Durchschnitt AB dargestellt ist.

Der Treibofen Fig. 22 besteht aus einem unbeweglichen gemauerten Herde *n*, welcher mit einer durch den *Krahn* *K* beweglichen Haube bedeckt ist. Wie in dem Durchschnitt des Ofens Fig. 23 angedeutet ist, sind die äusseren Theile des Herdes aus feuerfesten Steinen *l* hergestellt, über dieselben ist die aus Thon und Kalk bestehende Herdmasse *t* gestampft. In der Mitte *m* des Herdes befindet sich eine Vertiefung, welche zur Aufnahme des Silbers bestimmt ist.

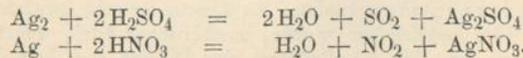
Der Herd wird mit der Bleilegirung angefüllt und hierauf die in Ketten hängende Haube auf den Tiegelkranz *k* Fig. 23 aufgesetzt. Auf dem Roste *r* wird ein Feuer angemacht, die Flamme schlägt über die Herdbrücke *b* und schmilzt das dort befindliche Blei. Nachdem die Unreinigkeiten, welche sich an der Oberfläche desselben abgeschieden haben (Schwefelblei, Schwefelantimon), hinweggekrückt sind, lässt man das geschmolzene Metall mit einem constanten

Fig. 23.



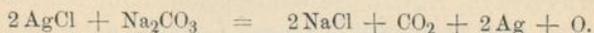
Luftstrom überblasen. Es verwandelt sich dadurch in Bleioxyd, welches in flüssigem Zustande durch seitliche Oeffnungen *g* (Fig. 22) des Herdes abfließt. Ist alles Blei zu Bleioxyd umgewandelt und das zurückbleibende Silber nur noch von einer feinen Haut von Blei, bzw. Bleioxyd bedeckt, so schillert diese einen Augenblick in den Regenbogenfarben, und plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Man hat diese Erscheinung, welche anzeigt, dass die Operation beendet ist, den *Silberblick* genannt.

Das Silber ist ein weisses, glänzendes, sehr dehnbares Metall (0,1 g lassen sich zu einem 180 m langen Draht ausziehen). Sein spec. Gewicht ist = 10,5. Es schmilzt bei etwa 1000° C. und kann bei noch höherer Temperatur destillirt werden. An der Luft ist es in jeder Temperatur beständig. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff, welchen es während des Erkaltes unter eigenthümlichem Geräusch (*Sprätzen*) wieder abgibt. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es so gut wie unlöslich; in heisser conc. Schwefelsäure löst es sich zu Silbersulfat, in Salpetersäure zu Silbernitrat



Das im Handel vorkommende Silber (*Werksilber*) ist stets mit einer gewissen Menge Kupfer legirt und enthält ausserdem

noch Spuren anderer Metalle. Der Zusatz des Kupfers geschieht deshalb, weil reines Silber für die meisten Zwecke zu weich ist. Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man Werksilber in Salpetersäure auf, fällt durch Zusatz von Kochsalz das Silber als Chlorsilber und reducirt das letztere, am besten durch Schmelzen mit Soda.



Der Gehalt einer Legirung an Silber wurde in Deutschland früher durch die Angabe ausgedrückt, wie viel Lothe Silber in einer Mark Silber (= 16 Loth) enthalten waren. Die gewöhnlichen Silbergeräthschaften waren meist 12löthig, d. h. sie enthielten 75% Silber. Gegenwärtig drückt man den Feingehalt durch die Angabe aus, wie viel Theile reines Silber in 1000 Th. enthalten sind. Nach dem Reichsgesetz vom 16. Juli 1884 müssen silberne Uhrgehäuse und Geräte mindestens 800 Feingehalt haben, Schmucksachen können von beliebigem Feingehalt dargestellt werden. Aber alle Waaren müssen die Angabe des Feingehaltes und den Silberstempel haben. Die deutschen Reichssilbermünzen bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer.

*Argentum foliatum*, Blattsilber. Zur Darstellung eignet sich am besten möglichst reines Silber, da ein erheblicher Gehalt an anderen Metallen die Dehnbarkeit des Silbers sehr vermindert. — Reines Silber wird in Stangen gegossen und diese erst durch Hämmern, dann durch Walzen in Silberblech verwandelt. Man schneidet hieraus kleine quadratische Stückchen, schichtet etwa 100 derselben zwischen Pergamentblättern und dehnt sie zwischen diesen durch Bearbeiten mit schweren Hämmern immer mehr aus. Sobald eine gewisse Ausdehnung erreicht ist, werden die Blättchen mehrmals getheilt und nun zwischen Goldschlägerhäutchen — die äussere, vom Fette befreite Haut des Blinddarms vom Ochsen, das Buch des Rindes, — durch schwere Hämmer vollkommen dünn geschlagen.

Es lässt sich eine so grosse Ausdehnung des Silbers ermöglichen, dass 1000 qcm nur 0,15 g wiegen. Zur pharmaceutischen Verwendung gelangt in der Regel der bei der Blattsilberbereitung resultirende Abfall.

**Prüfung.** Das Blattsilber löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Silbernitrat zu einer klaren Flüssigkeit auf. In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein weisser Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Färbt sich die ammoniakalische Lösung bläulich, so ist die Anwesenheit von Kupfer erwiesen.

Das Silber bildet mit Sauerstoff das Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$ , von welchem sich die Salze des Silbers ableiten lassen.

Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , wird durch Fällung löslicher Silbersalze mit Kali- oder Natronhydrat als brauner Niederschlag erhalten, der sich in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löst. Seinem chemischen Verhalten nach ist dieser Körper eine starke Base; er fällt z. B. aus Cuprinitrat-Lösungen Kupferoxyd aus (s. Silbernitrat). In feuchtem Zustande bläut er rothes Lackmuspapier.

Beim Glühen zerfällt das Silberoxyd in Silber und Sauerstoff.



Durch Auflösen von Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit entsteht das ungemein gefährliche Knallsilber.

Silberhydroxyd,  $\text{AgOH}$ , ist wahrscheinlich im feuchten Silberoxyd enthalten, aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , *Argentum chloratum*, Chlorsilber, kommt natürlich als Hornsilber vor. Künstlich wird es erhalten durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid. Es ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich dagegen leicht in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat unter Bildung löslicher Doppelsalze löst. Durch die Einwirkung des Lichtes wird es leicht violett gefärbt. Beim Erhitzen auf etwa  $260^\circ$  schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten hornartig erstarrt (daher der Name Hornsilber).

Silberbromid,  $\text{AgBr}$ , *Argentum bromatum*, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Bromide ( $\text{KBr}$ ) gefällt. Es ist ein dem Silberchlorid ähnlicher weisser Niederschlag mit einem Stich ins Gelbe, der in Ammoniak etwas schwieriger löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist.

Silberjodid,  $\text{AgJ}$ , *Argentum jodatum*, Jodsilber, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Jodide (z. B.  $\text{KJ}$ ) gefällt. Es ist ein gelber Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist.

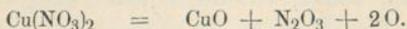
Silbercyanid,  $\text{AgCN}$ , *Argentum cyanatum*, Cyansilber, wird aus Silbersalzlösungen durch Zusatz von Kaliumcyanid gefällt. Es ist ein weisser, käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und in Cyankalium leicht löslich, indem es mit letzterem das lösliche Doppelsalz  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$  bildet. Bei der Darstellung des Silbercyanides ist also ein Ueberschuss von Cyankalium zu vermeiden. Vom Silberchlorid unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Glühen in metallisches Silber und flüchtiges Cyangas zerfällt, während Silberchlorid unzersetzt schmilzt.

Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und ist erst in etwa 90 Th. Wasser löslich.

Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ , *Argentum nitricum*, Höllenstein, salpetersaures Silber. Dieses wichtige Präparat wäre am ein-

fachsten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure zu erhalten. Indessen wird aus öconomischen Gründen die Darstellung aus Werksilber vorgezogen:

Man löst Werksilber in concentrirter reiner Salpetersäure unter mässiger Erwärmung auf und dampft dann die, Silbernitrat und Cuprinitrat enthaltende Lösung zur Trockne. Um nun das Kupfer zu entfernen, kann man sich mit Vortheil zweier Methoden bedienen: 1. Man erhitzt das Salzgemisch längere Zeit bei dunkler Rothgluth. Dabei zersetzt sich das Cuprinitrat in Cuprioxyd und niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs, während das Silbernitrat unverändert bleibt.



Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, trennt das Cuprioxyd durch Filtration, dampft die Silbernitratlösung bis zum Salzhütchen ein und lässt krystallisiren.

2. Man löst Silber in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung in der Siedehitze so lange mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd, bis eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau wird, also kein Kupfer mehr enthält. Das Silberoxyd fällt nämlich als starke Base das Cuprinitrat als Cuprioxyd aus und geht selbst als Silbernitrat in Lösung.



Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und, nach dem Eindampfen, zur Krystallisation gebracht.

Das Silbernitrat krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln ohne Krystallwasser. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 0,6 Th. Wasser oder 10,2 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Auf 200° erhitzt, schmilzt es unzersetzt und kann dann leicht in (vergoldete eiserne) Formen ausgegossen werden.

*Argentum nitricum in baculis.* Die Stangen zeigen auf dem Bruch ein krystallinisches, radial angeordnetes Gefüge. Sie sind ziemlich spröde und brechen leicht. Wenn es verlangt werden sollte, kann ihnen durch Zusatz von 2—3% Silberchlorid oder Bleichlorid eine grössere Festigkeit verliehen werden. Durch Berührung mit Staub wird das Silbernitrat, namentlich unter gleichzeitigem Einflusse des Tageslichtes, geschwärzt, d. h. theilweise zu metallischem Silber reducirt. Es empfiehlt sich daher die Aufbewahrung in gut schliessenden, vor Licht geschützten Gefässen.

**Prüfung.** Die wässrige Lösung soll neutral sein, also keine freie Salpetersäure enthalten. — Auf Zusatz von Salzsäure soll in der wässrigen Lösung ein käsiger Niederschlag von Silberchlorid entstehen, der sich in Ammoniak leicht und farblos wieder auflösen soll. Eine Blaufärbung der Lösung würde Verunreinigung mit Kupfer anzeigen. — Wird eine 10%ige Lösung mit dem 4fachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt und erhitzt, so darf, so lange die Flüssigkeit heiss ist, sich keine Trübung zeigen. Das Entstehen einer solchen

würde Blei anzeigen. Das Erhitzen ist nothwendig, da in der Kälte an und für sich ein Niederschlag, aus schwerlöslichem Silbersulfat bestehend, sich bildet. — Wird aus der 10%igen Lösung alles Silber durch Salzsäure ausgefällt, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte herrühren von einer Beimengung von Kaliumnitrat.

*Argentum nitricum cum Kalio nitrico.* Unter diesem Namen ist ein durch Zusatz von Kalisalpeter so zu sagen verdünnter Höllenstein aufgenommen, der früher unter dem Namen *Lapis mitigatus* bekannt war. Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Arg. nitricum und 2 Th. Kalisalpeter dargestellt und kommt ebenfalls in Form von Stangen im Handel vor. Es unterscheidet sich von dem reinen Höllenstein äusserlich dadurch, dass es nicht wie dieser durchscheinend, sondern porzellanartig ist. Ferner fehlt ihm die radial-krystallinische Structur, endlich ist es dem Schwarzwerden durch Reduction bei weitem mehr ausgesetzt als das reine Präparat. Die Prüfung des Arzneibuches beschränkt sich auf eine Feststellung des Silbergehaltes; cf. Maassanalyse.

Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , kommt natürlich als Silberglanz vor und kann künstlich durch Behandeln einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten werden. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, dagegen, etwas schwierig allerdings, in conc. Salpetersäure, sehr leicht in Cyankalium löslich. Diese Verbindung bildet sich bei dem sog. „Anlaufen“ von silbernen Gegenständen, z. B. beim Essen von Eiern mit silbernen Löffeln durch die in den Eiern vorhandenen Schwefelverbindungen. Man entfernt die dünne Schicht Silbersulfid von geschwärzten silbernen Gegenständen durch Einlegen in eine Cyankaliumlösung.

Silbercarbonat,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , bildet sich durch Versetzen eines Silberosalzes mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag. Beim Glühen verwandelt es sich successive in Silberoxyd und metallisches Silber.

#### Ueber technische Verwendung des Silbers.

Seiner Beständigkeit und seiner hohen Politurfähigkeit wegen dient das Silber als Material für zahlreiche Gebrauchs- und Schmuckgegenstände. Es wird zu diesem Zwecke, wie schon erwähnt, mit Kupfer legirt. Indessen besitzen Legirungen, in denen 15% und mehr Kupfer enthalten sind, nicht mehr die reinweisse Farbe des Silbers. Um aus solchen Legirungen dargestellten Gegenständen wenigstens an ihrer Oberfläche ein silberweisses Aussehen zu geben, werden dieselben bei Luftzutritt stark gegläht. Es verwandelt sich hierbei das in den oberen Schichten enthaltene Kupfer in Kupferoxyd, welches durch Sieden in verdünnter Schwefelsäure herausgelöst wird. Der nunmehr reines Silber enthaltenden matten Oberfläche kann durch Poliren der erwünschte Glanz ertheilt werden.

**Versilberung.** Die älteste Art der Versilberung ist die sog. Feuer-versilberung. Sie wird in der Weise ausgeführt, dass die zu versilbernden Gegenstände (aus Metallen oder Legirungen) vermittle einer Bürste mit flüssigem Silberamalgam überzogen und hierauf in einem Ofen bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden. Der nun matt aussehenden Silberschicht kann durch Poliren, wozu Blutstifte — *Lapis haematitis* — angewendet werden, der nöthige Glanz ertheilt werden. — Gegenwärtig findet viel häufigere Anwendung die galvanische Versilberung. Sie beruht darauf, dass durch den galvanischen Strom aus silberhaltigen Flüssigkeiten Silber am negativ elektrischen Pole (Kathode) ausgeschieden wird. Indem man nun den zu versilbernden Gegenstand in eine silberhaltige Flüssigkeit, am besten eine Auflösung von Silbercyanid in Cyankalium  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ , und mit der negativen Elektrode in Verbindung bringt, schlägt sich auf diesem eine dünne Schicht von metallischem Silber nieder, der gleichfalls durch Poliren Glanz ertheilt werden kann.

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

**Photographie.** Sehr erhebliche Quantitäten von Silber finden gegenwärtig in der Form von Silbernitrat Verwendung für photographische Zwecke. Die Herstellung photographischer Bilder beruht auf dem Umstande, dass die Halogenderivate des Silbers  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ , durch directes Licht je nach der Intensität der Lichteinwirkung eine grössere oder geringere Reduction zu metallischem Silber erfahren. — Eine Glasplatte wird mit einer dünnen Schicht Collodium überzogen, in welchem etwas Jodkalium oder Bromkalium gelöst ist. Nachdem das Häutchen getrocknet ist, wird die Platte mit der präparirten Seite in eine Silbernitratlösung (Silberbad) gebracht und auf ihr so eine Schicht von Silberjodid  $\text{AgJ}$  erzeugt. Sobald das mechanisch anhaftende Silbernitrat durch Abspülen mit destillirtem Wasser beseitigt wurde, kann die Platte sofort zur Aufnahme verwendet werden. Sie gelangt in die *Camera obscura* und wird in dieser der Einwirkung des Bildes (Lichtes) ausgesetzt. Die vom Lichte getroffenen Stellen werden zu Metall reducirt, die nicht belichteten Stellen bleiben unangegriffen. Gegenwärtig lässt man die Einwirkung des Lichtes nicht so lange andauern, bis das Licht ein wirklich sichtbares Bild erzeugt hat, sondern nur so lange, bis die vom Licht getroffenen Stellen durch geeignete Agentien reducirt werden können. Die so erhaltenen Bilder fallen schärfer aus. Man bringt also die belichtete Platte, um das Bild „hervorzurufen“, in eine Lösung von Eisensulfat oder Pyrogallussäure, wodurch die vom Licht getroffenen Stellen zu metallischem Silber reducirt werden. Das Bild ist nun „entwickelt“; indessen darf es in diesem Zustande noch nicht dem Tageslicht ausgesetzt werden, welches auf die noch unangegriffenen Stellen gleichfalls reducirend wirken würde. Es muss zuvor „fixirt“ werden, d. h. in eine Auflösung von Cyankalium oder Natriumthiosulfat gebracht werden, welche das noch unveränderte Halogensilber, nicht aber das reducirt metallische Silber löst. Die Platte zeigt nun ein Bild, auf welchem die hellen Partien des Objectes dunkel, die dunklen dagegen hell erscheinen. Es ist das Negativ, welches zum Schutze gegen äussere Verletzungen mit einer Firnissschicht überzogen zu werden pflegt. Um von einem solchen Negativ ein positives Bild zu bekommen, hinterklebt man es mit sog. photographischem Papier, welches einen dünnen Ueberzug von Halogensilber enthält, und setzt es der Einwirkung des Tageslichtes aus. Im Uebrigen verfährt man genau wie mit dem Negativ also: das Bild wird hervorgerufen, fixirt u. s. w. Etwaigen unvollkommenen Stellen wird durch „Retouchiren“ nachgeholfen. — Um gewisse Abtönungen in der Farbe des Bildes hervorzubringen, bedienen sich die Photographen ver-

schiedener Mittel, deren Aufzählung ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegt. Es sei nur erwähnt, dass das häufig in den Apotheken von Photographen geforderte Chlorgold oder Chlorgoldchloronatrium zu einer braunen Tönung verwendet wird. Dieselbe entsteht dadurch, dass sich auf den Bildern ein hauchartiger Niederschlag von metallischem Golde bildet. — Gegenwärtig wird meist mit Trockenplatten gearbeitet. Diese sind Glasplatten, auf deren einer Seite eine Gelatineschicht aufgetragen ist, welche Bromsilber in feiner Vertheilung enthält. Diese sehr empfindlichen Platten sind lange Zeit haltbar und sofort zum Gebrauche fertig. Sie werden in der Camera obscura exponirt, alsdann entwickelt und fixirt. Im Uebrigen wird genau wie vorher angegeben verfahren.

### Reactionen auf Silberverbindungen.

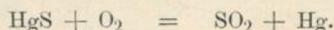
Salzsäure fällt weisses, käsiges Silberchlorid, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist. — Kaliumjodid fällt gelbes Silberjodid, das in Salpetersäure, sowie in Ammoniak unlöslich ist. — Chromsaure Salze fällen rothes Silberchromat  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , welches in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist.

### Quecksilber.

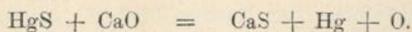
*Hydrargyrum.* Hg = 200.

Das Quecksilber kommt in der Natur zuweilen gediegen vor, hauptsächlich aber findet es sich als Schwefelquecksilber oder Zinnober  $\text{HgS}$  in Almaden in Spanien, Idrya in Illyrien, Mexico, Peru, China und Japan.

Die Gewinnung des metallischen Quecksilbers aus dem Zinnober ist eine einfache: Die zerkleinerten Erze werden bei Luftzutritt in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, und das sich verflüchtigende metallische Quecksilber in Kammern aufgefangen und verdichtet wird.



Bisweilen werden auch die Zinnobererze unter Zusatz von Kalk und Eisen aus gusseisernen Retorten destillirt, wobei dann der Schwefel sich mit dem Kalk oder dem Eisen verbindet, z. B.



Das gewöhnliche Quecksilber des Handels ist niemals ganz rein, sondern enthält stets geringe Mengen von anderen Metallen gelöst, z. B. Zinn, Blei, Kupfer. (Durch Destillation mit Kalk oder Eisen gewonnenes Quecksilber enthält diese Verunreinigungen nicht.) Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle durch eine hohe Schicht kalter Salpetersäure, oder man schüttelt es mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Durch beide Operationen werden die leichter oxydirbaren Verunreinigungen

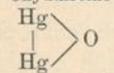
aufgelöst und das Quecksilber von ihnen befreit. Letzteres wird hierauf in einer Porzellanschale einem starken Wasserstrahle ausgesetzt und schliesslich mit Filtrirpapier getrocknet und durch Leder gepresst. — Bisweilen aber lässt sich das Quecksilber auf diesem einfachen Wege nicht reinigen. In solchen Fällen führt nur eine Destillation desselben nach vorhergegangener Oxydation der verunreinigenden Metalle zum Ziel.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Sein spec. Gewicht beträgt bei mittlerer Temperatur = 13,50. Auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt, erstarrt es und krystallisirt. Bei  $+360^{\circ}$  siedet es, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unerheblichem Grade. In reinem Zustande behält es an der Luft seine glänzende Oberfläche bei. Unreines Quecksilber ist mit einem grauen Häutchen bedeckt und hinterlässt beim Rollen über Papier eine gefärbte „Spur“. Von mechanischen Unreinigkeiten kann man es mittels Filtration durch ein trockenes, an seinem Grunde mit einer feinen Nadel durchstochenes Filter befreien.

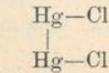
An der Luft etwas unterhalb seines Siedepunktes erhitzt, verwandelt es sich allmählig in rothes Quecksilberoxyd. Durch dieses Experiment entdeckte Lavoisier den Sauerstoff und stürzte die phlogistische Theorie. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. Concentrirte heisse Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd, verdünnte kalte Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, concentrirte heisse Salpetersäure aber zu salpetersaurem Quecksilberoxyd. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist daher vor ihrer Einwirkung sorgfältig zu schützen. Desgleichen verbindet es sich direct mit Schwefel. Ferner besitzt das Quecksilber die Eigenschaft, die meisten Metalle (mit Ausnahme des Eisens) aufzulösen; je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers sind die resultirenden Amalgame flüssig oder fest. Beim Erhitzen derselben wird das Quecksilber wieder verflüchtigt. Man hüte sich, regulinisches Quecksilber, wie das bisweilen geschieht, auch nur tropfenweise in Wasserabflüsse zu giessen; die aus Blei gefertigten Leitungsröhren werden unfehlbar zerstört.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Mercur- oder Oxydulverbindungen, welche sich vom Quecksilberoxydul  $Hg_2O$ , und Mercuri- oder Oxydverbindungen, welche sich vom Quecksilberoxyd  $HgO$  ableiten lassen. Die Constitution der beiden Oxyde lässt sich wie folgt graphisch ausdrücken.

Oxydulreihe



Mercurioxyd.

Mercurchlorid  
(Calomel).

Oxydreihe



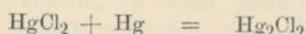
Mercurioxyd.

Mercurichlorid  
(Sublimat).

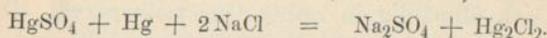
### Mercur- oder Quecksilberoxydulverbindungen.

Mercuroxyd,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , Quecksilberoxydul, *Hydrarg. oxydulatum nigr.* Wird durch Ausfällen eines löslichen Quecksilberoxydulsalzes (z. B. Mercuronitrat) mit Kali- oder Natronhydrat als schwarzer Niederschlag erhalten. In trockenem Zustande bildet es ein schwarzes, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Durch Einfluss des Lichtes zersetzt es sich leicht in Quecksilber und rothes Quecksilberoxyd  $\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HgO}$  und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es war früher officinell.

Mercurchlorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Quecksilberchlorür, *Hydrargyrum chloratum (mite)*, *Calomel*, kommt in der Natur als Quecksilberhornerz krystallisirt vor. Künstlich wird es dargestellt durch Sublimation eines innigen Gemenges von Mercurichlorid (Sublimat) und Quecksilber



oder durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz (s. Sublimat)

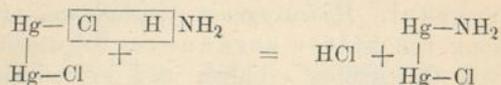


Man erhält es durch Sublimation in grossen, durchsichtigen Massen von strahlig krystallinischem Gefüge, welche denen des Mercurichlorids (Sublimats) sehr ähnlich sehen. Beide können aber dadurch unterschieden werden, dass Calomel beim Rützen mit dem Fingernagel einen gelben Strich, Sublimat bei gleicher Behandlung einen weissen Strich giebt. — Die durch Sublimation erhaltenen krystallinischen Massen werden gepulvert und, um das stets anwesende Mercurichlorid zu entfernen, so lange mit heissem Wasser ausgesüsst, als dieses noch etwas Lösliches aufnimmt. Der so gereinigte Calomel wird hierauf geschlämmt, bei sehr gelinder Wärme getrocknet und kommt nun als schweres weissgelbliches Pulver unter dem Namen *Hydrarg. chloratum mite praeparatum* oder *laevigatum* in den Handel. Ausser diesem präparirten Calomel kommen noch zwei andere Präparate vor:

*Hydrargyrum chloratum vapore paratum* oder Calomel à la vapeur. Es wird gewonnen, indem man Calomeldämpfe und Wasserdämpfe zusammentreffen lässt. Durch die plötzliche Abkühlung verdichtet sich der Calomel zu einem Krystallpulver von so feiner Vertheilung, wie man sie durch mechanische Zerkleinerung nicht erreichen kann. In therapeutischer Beziehung ist der Wirkungswerth beider Präparate nicht der gleiche. Der Calomel à la vapeur wirkt seiner feineren Vertheilung wegen bedeutend energischer als der präparirte und darf nur dispensirt werden, wenn er als solcher ausdrücklich verordnet wurde.

Ein noch feiner vertheiltes Präparat als das vorhergehende ist das *Hydrargyrum chloratum via humida paratum*. Es wird dargestellt durch Fällen einer verdünnten Mercuronitratlösung mit Kochsalz  $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = 2NaNO_3 + Hg_2Cl_2$  und bildet ein weisses Krystallpulver von höchst feiner Vertheilung. In therapeutischer Beziehung gilt für dasselbe ebenfalls das für Calomel à la vapeur Gesagte, nur noch in höherem Maasse. —

Das Mercurchlorid ist in Wasser und Weingeist und auch in verdünnten Säuren unlöslich. Beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzt es sich unter Bildung von Mercurchloramid  $Hg_2ClNH_2$  <sup>1)</sup>,



es ist dies die dem weissen Präcipitat entsprechende Verbindung der Oxydulreihe.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Mercurchlorid, ohne vorher zu schmelzen, vollkommen. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt es sich



leicht in Quecksilber und Mercurichlorid und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Prüfung.** Erhitzt soll Mercurchlorid, ohne zu schmelzen, sich vollkommen verflüchtigen. Ein Rückstand könnte von zufälliger oder absichtlicher Verunreinigung durch alkalische Erden (Kreide) herrühren. — Mit Natronlauge erhitzt soll es keinen Ammoniakgeruch entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf eine etwaige Verwechslung mit weissem Präcipitat (Hydr. praecipitat. alb.) — 1 g Mercurchlorid, mit 10 ccm Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches weder durch Silbernitratlösung weiss getrübt (Chlor), noch durch Schwefelwasserstoffwasser dunkelgefärbt wird. Dunkle Färbung = lösliche Quecksilbersalze, besonders Hydrarg. bichlorat. (corros.). Die vorstehend angegebenen Reactionen gelten für beide in das Arzneibuch aufgenommenen Präparate. — Die Frage, ob ein vorliegendes Präparat lävigirter oder durch Dampf bereiteter Calomel ist, wird am besten durch vergleichende microscopische Untersuchung entschieden.

**Mercurjodid,  $Hg_2J_2$ , Quecksilberjodür, *Hydrarg. jodatum flavum*.** Durch Fällen einer Quecksilberoxydullösung mit Jodkalium wird niemals ein Präparat von constanter Zusammensetzung erhalten.

Es wurde daher früher dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Th. reinem Quecksilber und 5 Th. Jod mit Hülfe von etwas Spiritus. Das Reiben ist fortzusetzen, bis mit der Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr zu entdecken sind. Darauf wird das grüngelbliche Pulver so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis es nichts lösliches mehr an denselben abgiebt. Es hat dies den

<sup>1)</sup> Der einwerthige Rest des Ammoniaks —  $NH_2$  heisst Amidrest oder Amidgruppe.

Zweck, das Mercurijodid (Hydr. bijodat. rubr.), welches sich stets in geringen Mengen bildet und in Alkohol löslich ist, zu entfernen. Das ausgewaschene Präparat wird hierauf unter Lichtabschluss bei gelinder Wärme getrocknet.



Es ist ein gelblich grünes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Jodkaliumlösung aber leicht lösliches Pulver. Unter dem Einfluss des Lichtes zerfällt es, ähnlich wie der Calomel, in Quecksilber und Mercurijodid (Hydr. bijodat. rubr.) und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.



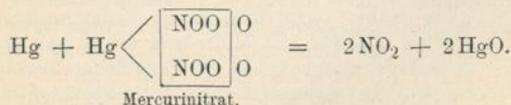
Mercuronitrat,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , kryst. salpetersaures Quecksilberoxydul, *Hydrargyrum oxydulatum nitricum*, wird durch Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf einen Ueberschuss von Quecksilber erhalten und krystallisirt in weissen Krystallen. — In schwach salpetersaurem Wasser löst sich dieses Salz unverändert (in der Kälte) auf; durch reines Wasser aber wird es zerlegt in ein saures lösliches Salz und ein basisches unlösliches, welches letztere in Form gelber Krystalle sich abscheidet.

### Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen.

Mercurioxyd,  $\text{HgO}$ , Quecksilberoxyd, ist in zwei Modificationen, als krystallinisches und amorphes bekannt.

*Hydrarg. oxydatum (rubrum)*, die krystallinische Modification, wurde früher durch andauerndes Erhitzen von Quecksilber an der Luft unterhalb seines Siedepunktes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man es auf bequemere Weise.

Quecksilber wird in concentrirter heisser Salpetersäure gelöst. Das entstandene Mercurinitrat wird zur Trockne verdampft und, mit einem gleichen Gewicht Quecksilber innig gemischt, in einem Porcellantiegel andauernd schwach erhitzt, bis es eine dunkelviolette Färbung annimmt und Oxyde des Stickstoffs nicht mehr entweichen. Die nach dem Erkalten wieder roth aussehende Masse wird gepulvert und mit dünner Kalilauge angerieben, nach einiger Zeit auf einem Tuche gesammelt, gut ausgewaschen, geschlämmt und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. — Schon durch Glühen von Mercurinitrat allein würde Quecksilberoxyd erhalten werden, der Quecksilberzusatz geschieht aus ökonomischen Rücksichten, um den sonst unbenutzt entweichenden Sauerstoff der Stickoxyde zu verwerthen.



Das Anreiben mit Kalilauge hat den Zweck, basisches Mercurinitrat zu zersetzen, welches, da man das Erhitzen nicht bis zur Gluth steigern darf, stets in dem Glühproduct enthalten ist.

Das krystallinische Quecksilberoxyd bildet ein schweres, rothes Pulver, das unter dem Microscop deutlich Krystallform erkennen lässt. Beim Erhitzen färbt es sich dunkelviolett, nimmt aber während des Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff, bei anhaltendem Glühen ist es vollkommen flüchtig. Nimmt man das Erhitzen in einem Probirrohre vor, so scheiden sich an den kälteren Stellen desselben glänzende Quecksilberkügelchen ab. — In Salzsäure löst es sich zu Mercurichlorid, in Salpetersäure zu Mercurinitrat. Von der amorphen oder gelben Modification unterscheidet es sich dadurch, dass es von Oxalsäure nicht gelöst, bezw. nicht in weisses Quecksilberoxalat verwandelt wird.

**Prüfung.** Es soll unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. — Mit 10%iger Oxalsäurelösung geschüttelt soll es nicht in weisses Quecksilberoxalat verwandelt werden, es soll also kein durch Fällung dargestelltes Präparat sein. — Wird 1 g des Quecksilberoxydes mit einer Mischung von je 2 ccm Wasser und conc. Schwefelsäure gemengt, so darf, wenn man nach dem Erkalten 1 ccm Eisensulfatlösung auf dieses Gemisch schichtet, keine braune Zone sich bilden. Das Eintreten der Reaction würde Salpetersäure anzeigen, die als basisches Mercurinitrat zugegen sein kann. Eine 1%ige, mit Hilfe von Salpetersäure bereitete Lösung sei klar (Trübung = metall. Quecksilber), und darf auf Zusatz von Silbernitrat nur schwach opalesciren. Ein geringer Chlorgehalt ist also gestattet.

*Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.* Die gelbe oder amorphe Modification des Quecksilberoxydes wird nach einer von dem Arzneibuch angegebenen Vorschrift wie folgt bereitet:

Eine filtrirte Lösung von 2 Th. Mercurichlorid (Sublimat) in 20 Th. Wasser wird allmählig in eine kalte und nöthigenfalls gleichfalls filtrirte Mischung von 6 Th. officineller Natronlauge und 10 Th. Wasser eingetragen. Es ist dabei Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Mischung 30° C. nicht übersteigt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen mit warmem Wasser gehörig ausgewaschen, auf einem Tuche oder Filter gesammelt und bei etwa 30° C. getrocknet.

Erwähnt sei, dass die Quecksilberlösung in die Natronlauge einzugiessen ist und nicht umgekehrt, da sonst bei dem anfangs vorhandenen Ueberschuss von Quecksilbersalz Gelegenheit zur Bildung von basischem Mercurichlorid (Quecksilberoxychlorid  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ ) gegeben ist. Dieses bildet braunrothe bis schwarze Massen.



Die Prüfung dieses Präparates erfolgt auf die nämliche Weise, wie unter *Hydrargyrum oxydatum rubrum* angegeben, mit der Modification, dass es beim Schütteln mit 10%iger Oxalsäurelösung sich in weisses Quecksilberoxalat umwandeln soll. Es unterscheidet sich hierdurch characteristisch die amorphe, gelbe Modification von der krystallinischen rothen.

Das **Mercurihydroxyd**,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , ist nicht bekannt; wo dasselbe, wie beim Fällen von Mercurisalzlösungen mit ätzenden Alkalien,

entstehen sollte, zerfällt es sofort in Mercurioxyd und Wasser  
 $\text{Hg}(\text{OH})_2 = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , Quecksilberchlorid, *Hydrargyrum bichloratum (corrosivum)*, Sublimat. Wird technisch dargestellt durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat und Kochsalz. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



Durch die Sublimation wird das Mercurichlorid in Form weisser durchscheinender, krystallinischer Krusten erhalten, die denen des Calomels sehr ähnlich sehen, aber beim Ritzen mit dem Fingernagel einen weissen Strich geben. Der so gewonnene Sublimat ist noch nicht ganz rein, sondern meist noch mit geringen Mengen Calomel und Arsen verunreinigt. Um diese zu entfernen, wird er einer nochmaligen vorsichtigen Sublimation unterworfen und kommt dann als *Hydrargyrum bichloratum resublimatum* in den Handel. Kleinere Mengen können zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Der Aetzsublimat kommt im Handel entweder in Form compacter Massen oder in kleinen glänzenden Krystallen vor. Beim Zerreiben giebt er ein rein weisses Pulver und unterscheidet sich dadurch von Calomel, der beim Pulvern stets eine gelbliche Farbe annimmt. Er ist in etwa 12 Th. Wasser von mittlerer Temperatur oder in 3 Th. siedenden Wassers löslich; die Lösung reagirt sauer, wird aber durch Zusatz von Kochsalz neutral. Er löst sich ferner in 3 Th. Weingeist oder in 4 Th. Aether. In Substanz wird er vom Lichte nicht zersetzt, die wässrige Lösung aber trübt sich unter dem Einfluss des Lichtes allmählig durch Ausscheidung von Calomel. Mit Eiweiss giebt der Aetzsublimat eine unlösliche Verbindung, die aber in Kochsalz löslich ist. Gegenmittel gegen Sublimat ist daher rohes Eiweiss.

Für die niedrig organisirten Thiere ist er schon in sehr geringen Mengen ein tödtliches Gift. Man benutzt ihn daher zum Imprägniren von Herbarien, Käfer- und Schmetterlingsammlungen, ausgestopften Thieren, um Würmer, Milben und anderes Ungeziefer fernzuhalten, zum Tödten von Bakterien u. s. w. Durch reducirende Agentien, z. B. Zinnchlorür, wird er schrittweis zu Mercurochlorid (Calomel) und metallischem Quecksilber reducirt.

**Prüfung.** Es seien krystallinische Stücke, die beim Zerreiben ein weisses Pulver geben. Erhitzt sollen sie erst schmelzen und schliesslich ohne Rückstand sich verflüchtigen. — Die wässrige Lösung soll schwach sauer reagiren, auf Zusatz von Chlornatriumlösung aber neutral werden. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Sublimates, dass Chloralkalien die saure Reaction desselben aufheben. — In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung soll Silbernitrat einen käsigen weissen Niederschlag von Silberchlorid hervorbringen, Schwefel-

wasserstoff schwarzes Mercurisulfid fällen. Die bis hierher angegebenen Reactionen bezwecken, die Identität des Präparates festzustellen.

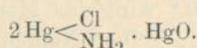
Wird aus der wässerigen Lösung alles Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, so soll das Filtrat farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte herrühren durch vielleicht zufällige Verunreinigung mit Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. — Wird das bei der letzten Operation erhaltene schwarze Mercurisulfid mit Ammoniak digerirt und filtrirt, so darf das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Fällung oder Färbung, von gelbem Arsentrisulfid herrührend, zeigen.

**Alembrothsalz**, Ammoniumquecksilberchlorid,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus Lösungen von 1 Th. Ammoniumchlorid und 2 Th. Mercurichlorid. Ist in Wasser leicht löslich und reagirt neutral.

**Mercurichloramid**,  $\text{HgClNH}_2$ , *Hydrargyrum praecipitatum album*, weisser Quecksilber-Präcipitat. Zur Darstellung dieses Präparates hat das Arzneibuch eine Vorschrift gegeben, welche streng einzuhalten ist, da schon geringe Abweichungen ein Präparat von anderer Zusammensetzung ergeben.

2 Th. Mercurichlorid werden in 40 Th. warmem Wasser gelöst und in die filtrirte Lösung nach dem Erkalten 3 Th. Ammoniak oder soviel, dass letzteres schwach vorwaltet, unter Umrühren allmählig eingegossen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Tuch gebracht und, nachdem er gut abgetropft ist, mit 18 Th. destillirtem Wasser ausgewaschen, schliesslich bei einer  $30^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur im Dunklen getrocknet.

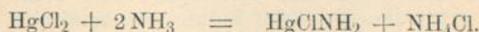
Zu dieser Vorschrift ist folgendes zu bemerken: Die Fällung muss mit erkalteten Lösungen erfolgen und in der vorgeschriebenen Weise die Ammoniakflüssigkeit in die Quecksilberlösung eingegossen werden. Das umgekehrte Verfahren würde die Erlangung eines abweichend zusammengesetzten Präparates zur Folge haben. Die Menge des zum Auswaschen verwendeten Wassers ist genau einzuhalten; bringt man dazu mehr Wasser in Anwendung, so bildet sich leicht eine gelbgefärbte basische Mercurichloramidverbindung, das sog. Oxymercuriammoniumchlorid von der Formel



Der chemische Vorgang bei der Bildung des weissen Präcipitates lässt sich graphisch wie nachfolgend darstellen:



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

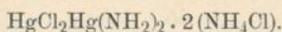


Der weisse Präcipitat bildet weisse, amorphe, leicht zerreibliche Massen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind. In Ammoniumchlorid löst er sich ziemlich reichlich auf; ebenso in

heisser Salpetersäure unter Bildung von Mercurinitrat. In der heissen salpetersauren Lösung ist das Chlor durch Silbernitrat nicht nachzuweisen, da das Chlorsilber von dem gebildeten Mercurinitrat in Lösung gehalten wird. — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Ammoniak frei unter Abscheidung von gelbem Quecksilberoxyd.

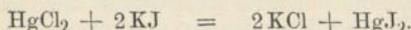
Leicht löslich ist der weisse Quecksilberpräcipitat in Ammoniumcarbonatlösung.

**Prüfung.** Beim Erhitzen soll er zwar nicht schmelzen, aber unter Braunwerden sich zersetzen und dann vollkommen flüchtig sein. — Diese Eigenschaft hat ihm den Namen des unschmelzbaren Präcipitates eingetragen zum Unterschiede von dem aus Alembrothsalt dargestellten sog. schmelzbaren Präcipitat der Zusammensetzung



In einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser soll er beim Erwärmen löslich sein.

**Mercurijodid,  $\text{HgJ}_2$ , Quecksilberjodid, *Hydrargyrum bijodatatum (rubrum)*.** Eine Lösung von 4 Th. Mercurichlorid in 80 Th. Wasser wird mit einer Lösung von 5 Th. Jodkalium in 15 Th. Wasser gemischt und der entstandene Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



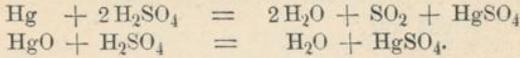
Das Mercurijodid bildet ein lebhaft rothes Pulver, welches in Wasser unlöslich, aber in 130 Th. kaltem oder 20 Th. siedendem Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung ist farblos. Es löst sich ferner mit grosser Leichtigkeit in einer Jodkaliumlösung unter Bildung des Doppelsalzes  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$  auf, dessen wässrige, mit Kalilauge versetzte Lösung unter dem Namen Nessler'sches Reagens Anwendung zur Prüfung auf Ammoniak findet.

Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  wird das Mercurijodid plötzlich gelb, schmilzt dann und sublimirt in gelben Nadeln. Ritzt man die letzteren mit einem festen Körper, z. B. einem Glasstab, so werden sie roth und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Octaëdern. Durch Einwirkung des Lichtes verliert das Mercurijodid seine schöne Farbe; es wird allmählig braun und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Prüfung.** Es soll beim Erhitzen im Reagensrohre erst gelb werden, dann schmelzen, sich schliesslich vollkommen verflüchtigen. — Die erkaltete alkoholische Lösung soll farblos sein und darf nicht sauer reagieren (könnte von Mercurichlorid herrühren). — Auf Zusatz von Ammoniak darf die alkoholische Lösung nur bräunlich gefärbt werden, nicht aber braune Flocken abscheiden, welche von einer Verunreinigung durch Arsen herrühren würden. — Wird das Mercurijodid mit Wasser geschüttelt und filtrirt, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur schwach dunkel gefärbt (durch Bildung von Quecksilbersulfid) und durch Silbernitrit nur schwach opalisirend getrübt werden.

Das Auftreten einer starken Reaction mit Schwefelwasserstoff und mit Silbernitrat würde auf eine Verunreinigung mit in Wasser löslichem Mercurichlorid hinweisen.

**Mercurisulfat**,  $\text{HgSO}_4$ , schwefelsaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum sulfuricum*. Wird durch Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger conc. Schwefelsäure erhalten.



Es bildet weisse Massen, die beim Erhitzen gelb werden. Dieses Salz wird bisweilen in den Apotheken gefordert, um in galvanischen Elementen die Zinkplatten auf nassem Wege zu amalgamiren. — Durch viel Wasser wird es in Schwefelsäure und ein gelbes basisches Mercurisulfat der Zusammensetzung  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$  zersetzt, welches früher unter dem Namen *Turpethum minerale* arzneiliche Verwendung fand.

**Mercurinitrat**,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , salpetersaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in conc. heisser Salpetersäure. Das krystallisirte normale Salz ist nur schwierig zu erlangen, da es leicht in basisches Salz übergeht. Es dient namentlich zur Darstellung des Quecksilberoxydes und zur Titration von Harnstoff, weil es mit diesem eine unlösliche Verbindung eingeht.

**Mercuripyroborat**, *Hydrargyrum pyroboricum*, borsaures Quecksilber  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Hg}$ . Wird durch Fällen einer Sublimatlösung durch Borax als brauner Niederschlag erhalten.

**Mercurisulfid**,  $\text{HgS}$ , Schwefelquecksilber, ist in zwei Modificationen bekannt.

1. Krystallinisches oder rothes Mercurisulfid, Zinnober, *Cinnabaris*, kommt natürlich als Zinnober vor und wird künstlich durch Sublimation einer Mischung von 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel erhalten. Diese Modification ist im präparirten (feingeschlämmten) Zustande als rothe Malerfarbe geschätzt.

Seines hohen Preises wegen ist der Zinnober vielfachen Verfälschungen, z. B. durch Mennige, Eisenoxyd, Chromverbindungen, ausgesetzt. Eine schnelle Prüfung gründet sich darauf, dass er beim Erhitzen vollkommen oder fast vollkommen flüchtig sein muss. Die angegebenen Verunreinigungen würden zurückbleiben. Ferner darf er an heisse Salpetersäure nichts lösliches abgeben. (In Lösung würden Eisen und Blei sein und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachzuweisen sein.) Endlich muss sich Zinnober vollkommen in Königswasser auflösen. Ein brauner Rückstand könnte von dem Bleisuperoxyd der Mennige herrühren.

2. Amorphes oder schwarzes Mercurisulfid, *Hydrarg. sulfuratum nigrum*. Wird durch Fällen einer Quecksilbersalzlösung

mit Schwefelwasserstoff als amorphes, schwarzes Pulver gewonnen. — In früheren Pharmacopöen war unter dem Namen Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis ein amorphes Mercurisulfid aufgenommen, welches durch Zusammenreiben von 200 Th. Quecksilber mit 32 Th. Schwefel erhalten wurde.

Beide Modificationen des Mercurisulfids sind in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, lösen sich aber in Königswasser ziemlich leicht auf.

Mercuricyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , *Hydrargyrum cyanatum*. Zur Darstellung schüttelt man conc. wässrige Blausäure mit so viel rothem Mercurioxyd, dass der Geruch nach Blausäure vollkommen verschwindet. Hierauf setzt man, um eine Verunreinigung mit basischem Salze zu vermeiden, so viel Blausäure zu, dass die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Die filtrirte Lösung wird durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.



Man erhält das Salz in grossen durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen, die in etwa 13 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und auch in 15 Th. Alkohol löslich, in Aether schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit Jod wird es in rothes Mercurijodid verwandelt.

Prüfung. Die wässrige Lösung 1 = 20 soll neutral reagiren (Unterschied vom Sublimat) und mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Ein solcher würde auf Gegenwart von Mercurichlorid schliessen lassen, da verdünnte kalte Salpetersäure aus dem Mercuricyanid die Cyanwasserstoffsäure nicht in Freiheit setzt. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech soll es vollkommen flüchtig sein.

Bemerkenswerth ist, dass dieses Salz das einzige in Wasser leicht lösliche ist, welches die Cyanwasserstoffsäure mit den Oxyden der schweren Metalle giebt; alle übrigen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, bezw. schwerlöslich.

Nach seiner Wirkung auf den thierischen Organismus ist es unter den directen Giften aufzubewahren.

#### Reactionen auf Quecksilberverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Mercurisulfid, das in Säuren unlöslich ist, sich aber in Königswasser löst. — Zinnchlorür bewirkt beim Erwärmen Ausscheidung von grauem metallischem Quecksilber. — Wird eine saure Quecksilbersalzlösung auf eine blanke Kupfer- oder Goldmünze gebracht, so bildet sich, namentlich wenn man in die Flüssigkeit auf der Münze ein Stückchen metallisches Zink legt, ein weisser glänzender Fleck von metallischem Quecksilber, der durch schwaches Erwärmen verschwindet.

## Unterschied zwischen Mercurio- und Mercuri-Verbindungen.

Verhalten von

gegen	Mercurio-Verbindungen.	Mercuri-Verbindungen.
Kalilauge.	Es entsteht schwarzes Mercuriooxyd $Hg_2O$ .	Es entsteht gelbes Mercurioxyd $HgO$ .
Ammoniak.	Schwarzer Niederschlag der Amidverbindung der Mercuroreihe.	Weisser Niederschlag der Amidverbindung der Mercurireihe.
Chlornatrium.	Die löslichen geben weissen Niederschlag von $Hg_2Cl_2$ (Calomel).	Flüssigkeit bleibt klar.

## Wismuth.

*Bismuthum.* Bi = 210.

Das Wismuth kommt in der Natur in gediegenem Zustande, ferner als Wismuthglanz  $Bi_2S_3$  und als Wismuthocker  $Bi_2O_3$  vor. Wismutherze sind nur wenig verbreitet, die hauptsächlichsten Fundorte sind das sächsische Erzgebirge, Californien und Mexico.

Aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen kann das Wismuth durch directe Reduction mit Kohle, aus den Schwefelerzen nach vorherigem Rösten derselben an der Luft durch die gleiche Operation gewonnen werden.

Es ist ein röthlichweisses, glänzendes krystallinisches Metall, das an der Luft unverändert bleibt. Sein spec. Gewicht ist = 9,8. In der Kälte wird es so spröde, dass es sich pulvern lässt. Es schmilzt bei  $267^\circ C$ . und destillirt bei Weissgluth. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd  $Bi_2O_3$ .

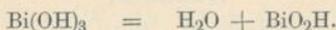
In Salzsäure ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Conc. heisse Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Wismuthsulfat. Salpetersäure löst es schon in der Kälte zu Wismuthnitrat.

Das im Handel vorkommende Wismuthmetall ist niemals rein; es enthält stets Spuren von anderen Metallen, wie Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen. Zum Zwecke der Reinigung schmilzt man es mit wenig Salpeter zusammen, wobei die Verunreinigungen leichter oxydirt werden als Wismuth und in die Schlacke übergehen.

Legirungen des Wismuths mit anderen Metallen zeigen fast durchweg einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt. Eine Legirung aus 4 Th. Wismuth, 1 Th. Cadmium, 1 Th. Zinn und 2 Th. Blei (*Wood'sches Metall*) schmilzt schon bei  $65^\circ$ . Eine Legirung aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn (*Rose's Metall*) schmilzt bei  $94^\circ$ . Beide werden unter dem Namen „Schnelloth“ vielfach zum Löthen benutzt.

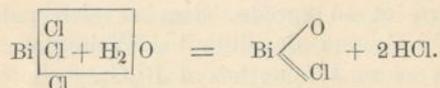
Die Salze des Wismuths leiten sich von dem Wismuthoxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ab. Characteristisch für sie ist, dass sie durch viel Wasser in unlösliche basische Salze verwandelt werden; die entstehenden Niederschläge sind in Weinsäure unlöslich; hierdurch unterscheiden sich die Wismuthsalze von den sich sonst ähnlich verhaltenden Antimonsalzen.

Wismuthoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *Bismuthum oxydatum*, kommt als Wismuthocker natürlich vor und kann durch Verbrennen von Wismuth an der Luft oder durch Glühen von Wismuthnitrat dargestellt werden. Es ist ein gelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches in Wasser und in Alkalien unlöslich ist. — Das Wismuthhydroxyd  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ist in freiem Zustande nicht bekannt; aus Wismuthsalzlösungen wird durch starke Basen (Kalilauge) direct das Metahydrat von der Formel  $\text{BiO}_2\text{H}$  abgeschieden, das durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem normalen Hydrat entstanden ist.



#### Salze des Wismuths.

Wismuthtrichlorid,  $\text{BiCl}_3$ , *Bismuthum chloratum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Wismuth oder durch Auflösen desselben in Königswasser erhalten. Es bildet eine weisse, fettartige Masse, welche in salzsäurehaltigem Wasser klar löslich ist. Durch viel Wasser wird aus einer solchen Lösung ein weisser krystallinischer Niederschlag von Wismuthoxychlorid  $\text{BiOCl}$  abgeschieden.



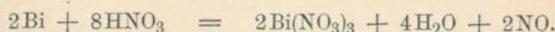
Wismuthoxyjodid,  $\text{BiOJ}$ , *Bismuthum oxyjodatum*. Zur Darstellung löst man 9,5 Th. kryst. Wismuthnitrat in 12—15 Th. Eisessig, verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser und trägt sie allmählig unter Umrühren in eine Lösung von 3,2 g Kaliumjodid und 5,5 Th. Natriumacetat in 250 Th. Wasser ein. Man wäscht den entstandenen, lebhaft rothen Niederschlag mit Wasser und trocknet bei  $100^\circ$ . — Lebhaft rothes Pulver, unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln.

Wismuthsulfat,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , *Bismuthum sulfuricum*, schwefelsaures Wismuth, wird durch Auflösen von metallischem Wismuth in conc. heisser Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in feinen, weissen Nadeln und lässt sich mit Hülfe von Schwefelsäure klar in wenig Wasser auflösen. Durch Zusatz von viel Wasser aber fällt aus dieser Lösung unlösliches basisches Wismuthsulfat als weisser Niederschlag aus.

Neutrales Wismuthnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , *Bismuthum nitricum neutrale*.

Wird Wismuthmetall oder Wismuthoxyd in einem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst, so krystallisirt aus der salpetersauren Lösung das neutrale Salz mit 5 Mol. Wasser in Form grosser durchsichtiger Tafeln aus. In wenig Wasser lösen sich dieselben, namentlich wenn etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, klar auf: beim Vermischen mit viel Wasser aber trübt sich die klare Lösung unter Abscheidung eines weissen, aus basischem Wismuthnitrat bestehenden Niederschlages. Letzteres ist das von dem Arzneibuche unter dem Namen *Bismuthum subnitricum* recipirte Präparat. Das Arzneibuch giebt nachfolgende Vorschrift:

Darstellung. Zu 5 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche auf  $75-90^\circ$  erhitzt wurde, werden allmählig, aber ohne Unterbrechung 1 Th. grobgepulvertes Wismuth eingetragen und die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung der Säure auf das Wismuth durch Erwärmen unterstützt.



Nach erfolgter Auflösung lässt man das Ganze einige Zeit ruhig stehen, giesst alsdann die klare Flüssigkeit von dem vorhandenen Bodensatze klar ab und dampft sie zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser einige Male abgespült.

Hierauf reibt man 1 Th. der Krystalle mit 4 Th. Wasser sehr fein an und giesst diese Mischung unter Umrühren in 21 Th. siedendes Wasser.

Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Ablaufen der anhaftenden Flüssigkeit mit einem gleichen Raumtheile kaltem Wasser nachgewaschen und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit bei  $30^\circ$  ausgetrocknet.

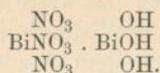
Diese Vorschrift beruht darauf, dass eine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht das Wismuth zu Wismuthnitrat auflöst, etwa vorhandenes Arsen aber als unlösliches arsensaures Wismuth abscheidet.

Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man Krystalle des neutralen Wismuthnitrates. Dieselben lösen sich in wenig Wasser unverändert, beim Eintragen dieser Lösung in die vorgeschriebene Wassermenge fällt als weisser Niederschlag basisches Wismuthnitrat aus. Die Fällung ist genau nach der Vorschrift des Arzneibuchs vorzunehmen. Abweichungen in der Temperatur und der Quantität des dazu angewendeten Wassers haben zur Folge, dass man ein Präparat abweichender Zusammensetzung erhält. Auch das Auswaschen des Niederschlages ist aus dem gleichen Grunde mit der angegebenen Wassermenge auszuführen.

Das basische Wismuthnitrat ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier röthet. Unter dem Microscop betrachtet, lässt es sich als aus kleinen Krystallen bestehend erkennen. Je heisser die bei der Fällung angewendeten Flüssigkeiten waren, desto kleiner fallen die Krystalle

aus. In starker Salpetersäure löst es sich zu neutralem Wismuthnitrat auf, in verdünnter Schwefelsäure zu neutralem Wismuthsulfat.

Die chemische Zusammensetzung des basischen Wismuthnitrates liesse sich theoretisch nach den unter „basischen Salzen“ (s. S. 25) entwickelten Grundsätzen durch die Formel ausdrücken:



Danach also wäre dasselbe eine Verbindung von neutralem Wismuthnitrat mit Wismuthhydroxyd. Man kann im Allgemeinen auch diese einfache Formel dafür acceptiren; indessen ist die Zusammensetzung dieses Präparates je nach der gewählten Bereitungsweise sehr wechselnd und für das nach der Vorschrift des Arzneibuches erhaltene passt noch am besten der nachstehende graphische Ausdruck



Prüfung. Es soll beim (3–4stündigen) Erwärmen auf 120° C. nur 3 bis 5% Wasser verlieren. Ein grösserer Verlust würde einen unerlaubt hohen Feuchtigkeitsgehalt anzeigen. — Beim Glühen soll es unter Entwicklung gelbrother Dämpfe (Oxyde des Stickstoffs, z. B. NO<sub>2</sub>) 79–82% gelbes Wismuthoxyd hinterlassen. (Identitätsprüfung; lässt zugleich erkennen, ob das Präparat unter genauer Berücksichtigung des Arzneibuches dargestellt wurde, da schon geringere Abweichungen die Procentzahlen des Glührückstandes erheblich beeinflussen.) — 0,5 Wismuthsubnitrat sollen sich in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Eine Trübung könnte von gebildetem Bleisulfat herrühren; Kohlensäureentwicklung würde Gehalt an basischem Wismuthcarbonat vermuthen lassen. — Ein Theil der erhaltenen schwefelsauren Lösung wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch das Wismuth vollständig als Wismuthhydroxyd in Form eines weissen Niederschlages ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit muss farblos sein (Blaufärbung würde auf Kupfer deuten). — Ein anderer Theil der schwefelsauren Lösung wird stark mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom ausgeschiedenen braunen Wismuthsulfid abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte von Verunreinigung mit Alkalien oder alkalischen Erden herrühren.

In 5 ccm Salpetersäure sollen sich 0,5 g basisches Wismuthnitrat klar auflösen. Eine erhebliche, bleibende Trübung könnte von einer Verunreinigung durch schwerlösliches Wismutharseniat herrühren. — Die verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat getrübt werden, also frei von Chlor und Schwefelsäure sein. — Mit Natronhydrat erhitzt soll es kein Ammoniak entwickeln, also keine Ammoniakverbindungen enthalten; dieselben können in käuflichen Präparaten enthalten sein, da bisweilen in chemischen Fabriken nach einem modificirten Verfahren Ammoniak bei der Darstellung angewendet wird. Führt man 1 g basisches Wismuthnitrat durch Glühen in Wismuthoxyd über und löst dieses — nach dem Erkalten und Zerreiben — in 3 ccm Zinnchlorürlösung, so darf im Laufe einer Stunde Braunfärbung nicht eintreten (Arsen).

**Wismuthcarbonate.** Das neutrale Wismuthcarbonat ist nicht bekannt; das basische Wismuthcarbonat von der Formel  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Bi}(\text{OH})_3$  wird erhalten durch Fällen einer Wismuthsalzlösung mit Natriumcarbonat. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medicin unter dem Namen Bismuthum (sub-)carbonicum Anwendung findet. Seiner rein weissen Farbe wegen und weil es ungiftig ist, wird es wohl auch bisweilen an Stelle der giftigen Bleipräparate als weisse Schminke benutzt.

**Wismuthsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,** Schwefelwismuth, kommt in der Natur als Wismuthglanz vor und wird künstlich erhalten durch Fällen einer Wismuthsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

#### Reactionen auf Wismuthverbindungen.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie braunes, in verdünnten Säuren unlösliches Wismuthsulfid. — Chromsaure Salze erzeugen in Wismuthsalzlösungen einen gelben Niederschlag von Wismuthchromat, welcher in conc. Salpetersäure löslich, in Kalilauge aber unlöslich ist. — Ammoniak fällt weisses Wismuthhydroxyd. — Werden klare Wismuthsalzlösungen mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich unlösliche basische Salze ab, welche in Weinsäure unlöslich sind und sich dadurch von den sonst ähnlichen basischen Antimonverbindungen unterscheiden.

### Gold.

*Aurum.* Au = 197.

Das Gold findet sich in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustande und ist daher seit den ältesten Zeiten von den Menschen gekannt und benutzt. Indessen kommt es nie ganz rein vor, sondern immer mit anderen Metallen, namentlich Silber, legirt. Wichtige Fundstätten von Gold sind: Californien, Brasilien, die Uralgegend, Australien. Uebrigens ist das Gold ein ziemlich weit verbreitetes Metall, doch kommt es meist in nur geringen Mengen vor. So enthält fast jeder Flusssand minimale Mengen von Gold, und am Rhein und an der Donau bestanden früher Goldwäschereien von beträchtlichem Umfang. — In Europa beschränkt sich die Goldproduction auf einige wenige Gegenden, als: Siebenbürgen, Ungarn, Sachsen.

Die Gewinnung des Goldes zerfällt, da es stets von Silber begleitet ist, in die Gewinnung einer silberhaltigen Goldlegirung und in die Trennung dieser Metalle. Im Wesentlichen sind es

zwei Prozesse, nach denen die goldhaltigen Gesteine verarbeitet werden.

1. Der Schlämmprocess. Der goldhaltige Sand oder die zerkleinerten goldführenden Gesteine werden in geeigneten Apparaten (primitiven bis zu den complicirtesten) durch fließendes Wasser gewaschen. Das specifisch schwere Gold sinkt zu Boden, während die leichteren Theilchen fortgeschwemmt werden.

2. Das Amalgamationsverfahren. Ist in seiner Ausführung dem vorigen ähnlich, nur geschieht das Schlämmen unter Zusatz von Quecksilber, welches die goldhaltige Legirung sehr leicht aufnimmt. Aus dem gewonnenen Goldamalgam wird durch Destillation das Quecksilber abgeschieden.

Die Scheidung des Silbers vom Golde wurde früher durch die sog. Quartation, Scheidung durch die Quart, vorgenommen. Hierbei wurde eine Legirung, welche auf 1 Th. Gold mindestens 3 Th. Silber enthielt, mit heisser Salpetersäure behandelt. Das Silber löste sich auf, während Gold zurückblieb. Enthält aber die Legirung mehr Gold als 25 %, so gelingt die Scheidung nicht, da das Silber in diesem Falle von Salpetersäure nicht mehr gelöst wird. In diesem Falle wird der goldhaltigen Legirung so viel Silber zugeschlomzen, dass der Goldgehalt unter 25 % herabgedrückt wird.

Gegenwärtig ist diese Methode ziemlich allgemein durch das Affinierungsverfahren ersetzt. Dasselbe hat den Vorzug der grösseren Billigkeit und den, dass es sich auf Legirungen von fast allen Gehalten anwenden lässt. Es beruht darauf, dass von heisser conc. Schwefelsäure wohl Silber und Kupfer, nicht aber Gold aufgelöst wird und ist besonders geeignet, aus nur geringhaltigen Legirungen das Gold mit Vortheil zu gewinnen. So wurden nach diesem Verfahren in der Scheideanstalt zu Frankfurt am Main die ausser Cours gesetzten deutschen Silbermünzen (welche geringe Mengen Gold enthielten) mit erheblichem Gewinn auf Gold verarbeitet.

Im compacten Zustande besitzt das Gold schön gelbe Farbe lebhaften Glanz und hohe Politurfähigkeit. Aus Lösungen gefällt, bildet es ein braunes Pulver. Das spec. Gewicht des Goldes ist = 19,2—19,6; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1200° C. Durch Zusatz anderer Metalle wird die Farbe des Goldes modificirt; durch Silber wird sie heller, durch Kupfer röthlicher. In reinem Zustande ist Gold fast so weich wie Blei; es besitzt aber im Gegensatz zu diesem grosse Festigkeit und von allen Metallen die höchste Zähigkeit und Dehnbarkeit. Es lässt sich zu Blättchen von  $\frac{1}{10000}$  mm Dicke ausschlagen, 0,1 Gold kann zu einem Drahte von 200 m Länge ausgezogen werden. In dünnen Schichten, z. B. als Blattgold, lässt es das Licht grün oder blau durchscheinen.

Es ist ferner ausgezeichnet durch seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. An der Luft ist es unbedingt beständig; selbst durch Glühen im Sauerstoffstromen kann es nicht oxydirt werden, ebensowenig wird es von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Alkalien angegriffen. Dagegen löst es sich auf in Königswasser, einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure, unter Bildung von Goldchlorid. Die Wirkung des Königswassers ist darauf zurückzuführen, dass dasselbe beim Erwärmen freies Chlor bildet, welches sich leicht mit Gold verbindet (vergl. S. 28). Aehn-

lich wie Chlor wirkt Brom; Jod dagegen ist fast ohne Einwirkung auf Gold.

Seiner Beständigkeit, seines Glanzes und seines hohen Werthes wegen wird das Gold benutzt zur Herstellung von Münzen und Schmuckgegenständen. Indessen wendet man zu diesen Zwecken nicht das reine Gold an, welches seiner Weichheit wegen sich zu schnell abnützen würde, sondern Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer. Ersteres macht das Gold heller, letzteres ertheilt ihm eine röthliche Farbe. Die deutschen Reichsgoldmünzen enthalten 90% Gold und 10% Kupfer. Dieselbe Zusammensetzung haben auch die englischen und französischen Goldmünzen. In der Praxis wurde der Gehalt der Goldlegirungen früher in Karaten ausgedrückt. Zu Schmuckgegenständen wird meist 14karätiges Gold benutzt. Da 24 Karat = 1 Mark sind, so wird damit besagt, dass 14 Th. Gold mit 10 Th. eines anderen Metalles (Kupfer oder Silber) legirt sind. Gegenwärtig gilt als Feingehalt die Angabe, wie viel Theile reines Gold in 1000 Th. einer Legirung enthalten sind. Es ist in Deutschland für Schmucksachen jede Goldlegirung gestattet, wofern sie die Angabe des Feingehaltes trägt. Nur Uhrgehäuse und Geräthe aus Gold dürfen nicht geringeren Feingehalt als 585 (= 14 Karat) haben (Gesetz vom 16. Juli 1884).

Das Gold giebt zwei Reihen von Verbindungen, die Oxydul- oder Auroverbindungen, welche sich vom Oxydul  $Au_2O$  herleiten lassen, und die Oxyd- oder Auriverbindungen, welchen das Oxyd  $Au_2O_3$  entspricht.

#### Auro- oder Goldoxydulverbindungen.

Aurochlorid,  $Au_2Cl_2$ , Goldchlorür, entsteht als weisses, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Aurichlorid auf 185°.

Aurooxyd,  $Au_2O$ , Goldoxydul, entsteht bei Einwirkung von Kalilauge auf Aurochlorid als dunkelviolettes, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Sauerstoff.

#### Auri- oder Goldoxydverbindungen.

Aurichlorid,  $AuCl_3$ , Goldchlorid, *Aurum chloratum*, Chlorgold. Wird durch Einwirkung von Chlor oder Königswasser auf Gold gewonnen. Es bildet eine rothbraune, krystallinische, sehr hygroskopische Masse, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Lösungen des Aurichlorids wird durch Reductionsmittel (z. B. Phosphor, Ferrosulfat, Oxalsäure, die meisten Metalle) leicht metallisches Gold in fein vertheiltem Zustande abgeschieden. Auf der Haut sowie auf Faserstoffen erzeugt Aurichloridlösung einen purpurfarbenen Fleck von fein vertheiltem Golde; man benutzt es daher bisweilen, um Colatorien mit rother Schrift zu signiren.

Mit vielen Metallchloriden, z. B. KCl, NaCl, sowie auch mit Ammoniumchlorid, giebt das Aurichlorid gut krystallisirende Doppelverbindungen. Eine derselben ist das Chlorgoldchloridnatrium von der Formel  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält dasselbe durch Auflösen und Krystallisirenlassen äquivalenter Mengen Aurichlorid (303,5 Th.) und Kochsalz (58,5 Th.) in Form luftbeständiger, gelbrother Tafeln oder Säulen. Das Arzneibuch hat unter dem Namen Auro-Natrium chloratum ein Präparat aufgenommen, welches eine Mischung des eben erwähnten Doppelsalzes mit Kochsalz ist.

*Auro-Natrium chloratum*, Natriumgoldchlorid. 13 Th. reines Gold werden in einer Mischung von 16 Th. Salpetersäure und 40 Th. Salzsäure gelöst, hierauf werden in der mit 40 Th. Wasser verdünnten Flüssigkeit 20 Th. ganz reines, scharf getrocknetes Kochsalz gelöst. Die klare, event. filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Präparat bildet ein luftbeständiges, goldgelbes, in 2 Th. Wasser leicht lösliches Pulver. Alkohol löst nur das Natriumgoldchlorid, das Kochsalz bleibt ungelöst zurück.

Prüfung. Beim Erhitzen des Präparates wird fein vertheiltes metallisches Gold abgeschieden, welches durch Auswaschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann, und dessen Menge nicht weniger als 30,0% betragen soll. — In einer Ammoniakatmosphäre soll das Präparat keine weissen Nebel bilden, widrigenfalls ihm noch freie Salzsäure anhaften würde, die durch nochmaliges Trocknen zu entfernen wäre.

13 Th. Gold geben 20,02 Th. Aurichlorid; diese würden zur Bildung des Doppelsalzes etwa 3,8 Th. Kochsalz erfordern.

$$\begin{array}{rclcl} 197 & : & 303,5 & = & 13 & : & x \\ \text{Au} & \text{AuCl}_3 & & & & & x = 20,02 \\ 303,5 & : & 58,5 & = & 20,02 & : & x \\ \text{AuCl}_3 & \text{NaCl} & & & & & x = 3,8. \end{array}$$

Das Arzneibuch hat daher etwa das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge Kochsalz zuzusetzen vorgeschrieben.

Aurihydroxyd,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , Goldsäure. Beim Erwärmen von Aurichloridlösung mit gebrannter Magnesia entsteht ein brauner Niederschlag von goldsaurem Magnesium. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure wird das Magnesium aufgelöst, und es hinterbleibt Aurihydroxyd  $\text{Au}(\text{OH})_3$  oder Aurioxyd  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , je nachdem man verdünnte oder conc. Salpetersäure angewendet hatte. — Beide Verbindungen haben sauren Character und geben mit starken Basen Salze, welche Aurate genannt werden.

Aurisulfid,  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , wird aus Goldchloridlösung durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien und auch in Cyankalium auf.

**Vergoldung.** Viele Metallgegenstände erhalten, um sie vor den oxydierenden Einflüssen der Atmosphäre zu schützen, einen Goldüberzug, d. h. sie werden vergoldet.

Früher war nur die sog. Feuervergoldung üblich. Die gereinigten Metallgegenstände wurden mittels einer Bürste mit Goldamalgam eingerieben, stark gegläht und dann, um der matten Goldschicht Glanz zu ertheilen, polirt. — Gegenwärtig wird die Vergoldung auf galvanischem Wege mehr angewendet. Als Bad dient eine Auflösung von Cyangold in Cyankalium, aus welcher durch den galvanischen Strom das Gold auf die zu vergoldenden Gegenstände niedergeschlagen wird.

### Aluminium.

*Aluminium.* Al = 27,3.

Das Aluminium kommt in gediegenem Zustande in der Natur nicht vor; in Form von Verbindungen aber ist es auf der Erdoberfläche weit verbreitet. So wird krystallisirtes Aluminiumoxyd als Rubin, Saphir, Korund, mit etwas Eisen verunreinigt als Smirgel gefunden. Viel verbreiteter ist es in Verbindung mit Kieselsäure. Von diesen Verbindungen (Aluminiumsilicaten) sollen erwähnt werden Granat, Smaragd, Kaolin, Thon, Steinmark (medulla saxorum), weisser und rother Bolus. Ferner kommt es mit anderen kieselsauren Salzen im Feldspath und im Glimmer, endlich als Kryolith  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$  vor.

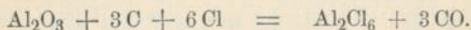
Das metallische Aluminium wurde von *Wöhler* 1827 zuerst dargestellt und kann durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder des Doppelsalzes von Aluminiumchlorid und Chlornatrium ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NaCl}$ ) mit metallischem Natrium gewonnen werden. Gegenwärtig wird es (zu Neuhausen in der Schweiz) durch Electrolyse des Aluminium-Natriumchlorides dargestellt. Es ist ein fast silberweisses Metall von starkem Glanz und hoher Politurfähigkeit, etwa so hart wie Silber und sehr dehnbar; es lässt sich z. B. zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinem Draht ausziehen. Sein spec. Gewicht ist = 2,56. Es schmilzt bei Rothgluth (bei circa 700°), verdampft aber nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Glühen verändert es sich wenig an der Luft, nur dünne Blättchen, im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennen zu Oxyd. In Salzsäure, concentrirter heisser Schwefelsäure, sowie in ätzenden Alkalien ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Wegen seiner Luftbeständigkeit, seines Glanzes und seiner Härte wird das Aluminium für viele Zwecke benutzt. Napoleon III. hatte es seiner grossen Härte wegen zur Herstellung von Münzen in Aussicht genommen, indessen eignet es sich hierzu wegen seines schwankenden Werthes nicht. Seiner grossen Leichtigkeit und Unveränderlichkeit wegen dient es zur Anfertigung vieler wissenschaftlicher Apparate. So werden die Balken für feine analytische

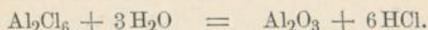
Waagen und orthopädische Instrumente etc. daraus angefertigt. Mit etwa 90% Kupfer giebt es eine schöne goldähnliche Legirung, „die Aluminium-bronze“, welche zur Herstellung vieler Schmuck- und Gebrauchsgegenstände benutzt wird, z. B. zu Ketten, Brochen, Uhren, Bleifedernhaltern.

Die Salze des Aluminiums leiten sich vom Aluminiumoxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ab. Als wichtig hervorzuheben ist, dass das Oxyd allerdings basischen Character hat, also mit Säuren Salze giebt, dass dagegen das Aluminiumhydroxyd  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  zugleich starken Basen gegenüber den Character einer schwachen Säure zeigt, also auch mit starken Basen Salze giebt.

Aluminiumchlorid,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , *Aluminium chloratum*, Chloraluminium. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium oder durch Erhitzen einer Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle im Chlorstrom.



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

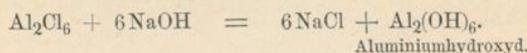


Mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, welche von Wasser nicht mehr zerlegt und daher oft, beispielsweise bei der Darstellung des Aluminiummetalles, vortheilhaft anstatt des reinen Aluminiumchlorides in Anwendung gezogen werden, z. B.  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{NaCl}$ .

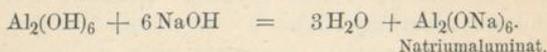
Aluminiumoxyd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Thonerde. Dieser Körper ist in krystallisirtem und amorphem Zustande bekannt. Krystallisirt kommt er vor als Rubin, Saphir, Korund (geschätzte Edelsteine), weniger rein, d. h. mit Eisen verunreinigt, als Smirgel (*Lapis Smiridis*), welcher ein geschätztes Schleifmittel für Metalle und Edelsteine ist. Die amorphe Modification wird durch starkes Glühen des Aluminiumhydroxydes erhalten. Die krystallisirten Modificationen, sowie auch die geglühte amorphe, sind in Säuren und Alkalien unlöslich, können aber durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder ätzenden Alkalien „aufgeschlossen“ werden.

Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , *Alumina hydrata*, Thonerdehydrat. Wird durch Fällen von Aluminiumsalzlösungen (Alaun) mittels Ammoniak oder kohlen-sauren Alkalien als voluminöser, gallertartiger, weisser Niederschlag erhalten, der zunächst zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, schliesslich aber in ein weisses Pulver übergeht. Frisch gefällt ist es in Säuren leicht löslich, nach längerem Stehen unter Wasser oder nach dem Trocknen ist es in

Säuren schwer löslich, nach dem Glühen unlöslich. — In ätzenden Alkalien löst es sich ziemlich leicht auf, — es zeigt sich in letzterem Verhalten der säureähnliche Character des Aluminiumhydroxydes starken Basen gegenüber. — Versetzt man eine Aluminiumsalzlösung mit einem ätzenden Alkali, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd



In einem starken Ueberschuss des Aetzalkalis aber löst sich derselbe wieder auf unter Bildung eines löslichen Salzes.



Die von dem Aluminiumhydroxyd sich ableitenden Salze, in denen dasselbe die Rolle einer Säure vertritt, werden „Aluminate“ genannt. Das vorstehend angeführte von der Formel  $\text{Al}_2(\text{ONa})_6$  führt den Namen Natriumaluminat.

Das Aluminiumhydroxyd ist ein für manche Industriezweige sehr wichtiger Körper. Es besitzt die Eigenschaft, viele organische Farbstoffe aus ihren Lösungen auszuschleiden und mit ihnen zum Theil sehr schön gefärbte, unlösliche Farblacke zu bilden. Es dient daher in der Färberei und Druckerei als Beizmittel oder Mordant. Zu diesem Zwecke wird es aber nicht als solches, sondern meist in Form löslicher Aluminiumsalze (z. B. als Aluminiumacetat oder als Alaun) angewendet, aus denen dann das Hydroxyd durch geeignete Behandlung (Dämpfen oder Behandeln mit Ammoniak) abgeschieden wird. — Jedem Pharmaceuten dürfte bekannt sein, dass z. B. der Farbstoff der Cochenille mit Thonerdeverbindungen einen prachtvoll roth gefärbten Lack giebt, und die schönste und echtste rothe Farbe, das Türkischroth, entsteht durch Zusammenwirken von Aluminiumverbindungen und Alizarin. — Auf die gleiche Eigenschaft, organische Farbstoffe anzunehmen, ist auch die Anwendung des Thonerdehydrates (*Löwig's Patentthonerde*) zum Klären des Honigs, die seiner Zeit von *Jul. Müller* in Breslau warm empfohlen wurde, zurückzuführen. — Auch für die thierische Hautfaser zeigt das Aluminiumhydroxyd grosse Verwandtschaft. Es verbindet sich mit ihr, schützt sie vor Fäulniss und wird daher in der sog. Alaun- oder Weissgerberei benutzt. — In grossen Quantitäten wird es endlich bei der Papierfabrikation als Füllstoff verbraucht.

Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , *Aluminium sulfuricum*, schwefelsaure Thonerde, wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in dünnen Blättchen mit 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in 1,2 Th. kaltem und weniger als 1 Th. siedendem Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt wie alle löslichen Aluminiumverbindungen adstringirend.

Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Baryumchlorid einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (Schwefelsäure). Auf Zusatz von Natronlauge fällt weisses, gallertartiges Aluminium-

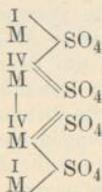
hydroxyd aus, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist (Thonerde).

Prüfung. 1 g des Aluminiumsulfates soll mit 10 ccm Wasser eine farblose Lösung geben, welche weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Metalle) noch durch ein gleiches Vol.  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung mehr als opalisirend getrübt werden darf (freie Schwefelsäure). — 20 ccm der 5%igen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Das Aluminiumsulfat hat die Eigenschaft, mit Sulfaten der einwerthigen Metalle und des Ammoniaks wohlcharacterisirte Doppelverbindungen zu bilden, welche Alaune genannt werden und von hervorragender Bedeutung sind.

### Die Alaune.

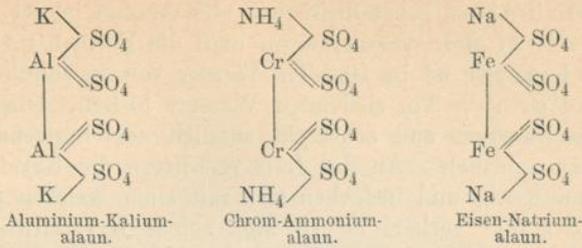
Ein Alaun ist eine chemische Verbindung, in welcher vier Schwefelsäurereste ( $\text{SO}_4$ ) durch 2 Atome gewisser vierwerthiger Metalle <sup>1)</sup> und 2 Atome gewisser einwerthiger Metalle zusammengehalten werden. Es würde daher die allgemeine Formel für die Alaune sein:



Für die als <sup>IV</sup>M bezeichneten Atome können eintreten Atome von Aluminium, Eisen, Chrom.

Für die als <sup>I</sup>M bezeichneten können gesetzt werden Atome von Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Silber und die einwerthige Gruppe  $\text{NH}_4$ , d. i. der Ammoniumrest. Wir erhalten nun einen Alaun, indem wir in dem angegebenen Schema für <sup>IV</sup>M entweder Aluminium, Eisen oder Chrom und für <sup>I</sup>M die angeführten einwerthigen Elementaratome oder den Ammoniumrest einsetzen. Es zeigt sich auf den ersten Blick, dass die Mannigfaltigkeit der zu erwartenden Alaune eine sehr grosse ist, dass ferner ein Alaun gar kein Aluminium zu enthalten braucht. Es sollen hier als Beispiele einige Alaunformeln angeführt werden.

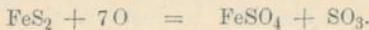
<sup>1)</sup> Unter 2 Atomen der vierwerthigen Metalle ist hier ein Doppelatom mit 6 freien Affinitäten verstanden, z. B.  $\equiv\text{Al}-\text{Al}\equiv$ .



Allen Alaunen ist gemeinsam, dass sie als Octaëder krystallisiren, „sie sind isomorph“. Sie krystallisiren ferner sämmtlich, obige Formel zu Grunde gelegt, mit 24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , und zwar krystallisiren sie durcheinander; d. h. bringt man einen Aluminiumkaliumalaunkrystall in eine gesättigte Lösung eines andern Alaunes, z. B. von Chromkaliumalaun, so krystallisirt ohne Aenderung der Krystallform eine Schicht des letzteren darüber u. s. w. Es lassen sich auf diese Weise vier, fünf, sechs und mehr verschiedene und verschiedenartig gefärbte Alaune schichtenweise übereinander krystallisiren; schneidet man nun einen solchen Krystall mitten durch, so zeigt die Schnittfläche ein Aussehen wie etwa natürlich vorkommender Achat. Der wichtigste aller Alaune ist der Aluminiumkaliumalaun, der Alaun schlechthin oder Alumen der Pharmacopöe.

*Alumen.* Kali-Alaun. Der Alaun wird im Grossen in den sog. Alaunwerken gewonnen.

Bei uns in Deutschland gelangt hauptsächlich der Alaunschiefer zur Verarbeitung, ein im Wesentlichen aus Aluminiumsilicat und Schwefeleisen bestehendes Mineral. Dasselbe wird längere Zeit hindurch geröstet. Hierbei wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure oxydirt



Die freie Schwefelsäure, wie auch das Eisensulfat, wirken nun in der Weise auf das Aluminiumsilicat ein, dass sich lösliches Aluminiumsulfat bildet, während sich Kieselsäure und unlösliche Eisenoxyde abscheiden. Die Masse wird ausgelaugt, die eingedampfte Lösung durch Absetzenlassen von Eisenverbindungen möglichst befreit und mit berechneten Mengen Kaliumsulfat versetzt. Es scheidet sich nun „Alaunmehl“ in kleinen Kryställchen ab, welches durch Umkrystallisiren in die bekannten grossen Alaunkrystalle verwandelt wird.

Neben dem Kaliumalaun wird gegenwärtig in grossen Mengen auch Ammoniakalaun in der Weise dargestellt, dass man das Aluminiumsulfat mit berechneten Mengen Ammoniumsulfat krystallisiren lässt. Der Ammoniakalaun ist dem Kaliumalaun äusserlich sehr ähnlich und wird seiner grösseren Billigkeit wegen in der Technik fast ausschliesslich angewendet, vom pharmaceutischen Gebrauch jedoch ist er, wie wir gleich sehen werden, ausgeschlossen.

**Versuch.** Man löse 70 g kryst. Aluminiumsulfat in 150 g Wasser und füge zu dieser Lösung eine möglichst conc. Auflösung von 18 g Kaliumsulfat. Nach kurzer Zeit scheidet sich der gebildete Kali-Alaun in Krystallen ab.

Der Kali-Alaun krystallisirt wie alle Alaune in der Form des Octaäders mit 24 Mol. Wasser, wenn man die Formel <sup>1)</sup>  $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$  zu Grunde legt. Er ist in 10,5 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und circa  $\frac{1}{3}$  Th. siedenden Wassers löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt süsslich adstringirend. In Alkohol ist er unlöslich. An der Luft verwittern die Krystalle oberflächlich ein wenig und bedecken sich mit einer weissen pulverigen Schicht. Bei 60° verliert er 18 Mol. seines Krystallwassers; bei 92° schmilzt er in seinem Krystallwasser und verliert es bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die hinterbleibenden porösen Massen waren früher als Alumen ustum officinell.

**Prüfung.** In der sauer reagirenden wässerigen Lösung soll auf Zusatz von Natronlauge ein gallertartiger Niederschlag entstehen, der sich im Ueberschuss von Natronlauge löst, auf Zusatz von Ammoniumchlorid sich aber wieder bildet. Diese Reaction bezweckt den Nachweis der Thonerde.

Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung könnte bei dem krystallisirten Präparat von Blei herrühren (die Fabrikation geschieht in bleiernen Gefässen); bei gepulvertem Alaun könnte sie auch durch Kupfer verursacht werden, falls das Pulvern im kupfernen oder messingenen Mörser vorgenommen wurde. — Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit gelbem Blutlaugensalze darf nicht sofort bläuliche Färbung eintreten (Eisen). — Wird der in der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durch Natronlauge erzeugte Niederschlag in einem Ueberschuss von Natronlauge gelöst, so darf kein Geruch nach Ammoniak auftreten, es soll also kein Ammoniakalaun vorliegen.

Der Alaun dient als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, ferner zur Darstellung von Lackfarben für die Buntpapier- und Tapetenfabrikation. Mit Kochsalz zusammen wird er in der Weissgerberei angewendet, und endlich wird er in der Papierfabrikation, mit Harzseifen combinirt, zum Leimen von Papier benutzt, um dasselbe undurchlässig zu machen.

*Alumen ustum.* Gebrannter Alaun. Wird krystallisirter Kali-Alaun stark erhitzt, so schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser und giebt dasselbe allmählig vollständig ab. Zugleich aber verflüchtigen sich geringe Mengen Schwefelsäure; es hinterbleibt eine poröse leichte Masse, welche ein Gemenge von Aluminiumoxyd, Kaliumsulfat und entwässertem Alaun ist und früher als Alumen ustum officinell war. Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Präparat wird in folgender Weise dargestellt: 100 Th. Alaunpulver werden in dünnen Schichten solange bei 50° C. getrocknet, bis 30 Th. Wasser verdampft sind. Der Rückstand wird in eine Porcellanschale gebracht und im Sandbade unter fortwährendem Rühren bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis 55 Th. übrig sind.

<sup>1)</sup> Für gewöhnlich benutzt man die halbirt Formel  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Das nach dieser Vorschrift bereitete Präparat ist lediglich entwässerter Alaun. Es unterscheidet sich von dem durch „Brennen“ dargestellten dadurch, dass es in Wasser vollkommen klar löslich ist. —

Zum Klären von Liqueuren eignet es sich weniger als das durch wirkliches Brennen dargestellte, und es dürfte sich empfehlen, zu diesem Zwecke nur wirklich gebrannten Alaun abzugeben.

**Aluminiumsilicate.** Die kiesel-sauren Verbindungen des Aluminiums haben eine sehr veränderliche Zusammensetzung und sind noch wenig untersucht. Ihre allgemeine Formel ist:  $x\text{Al}_2\text{O}_3 + y\text{SiO}_2$ . Von den natürlich vorkommenden Aluminiumsilicaten sind die wichtigsten Thon und Kaolin oder Porzellanerde. Wichtig sind ferner viele Doppelsilicate, von denen hier der Feldspath und die verschiedenen Glimmerarten genannt werden sollen.

*Kaolin* oder Porzellanerde ist fast reines Aluminiumsilicat und rein weiss.

*Thon* ist gelb, grünlich oder bläulich gefärbt und besteht aus Aluminiumsilicat, welches mit Eisenoxyd, Kalk und Sand mehr oder weniger verunreinigt ist. Thonsorten von wechselnder Zusammensetzung sind *Bolus alba* und *Medulla Saxorum*. Durch Eisen mehr oder weniger gefärbte Thone sind *Bolus rubra*, *Terra sigillata rubra* und *Terra di Siena*.

*Lehm* ist sehr unreiner, stets organische Reste enthaltender Thon.

*Mergel* ist Thon mit einem starken Gehalt an kohlen-saurem Kalk.

**Porzellan und Fayence.** Zur Darstellung von Porzellan werden Kaolin, Quarz und Feldspath in feingemahlenem Zustande in bestimmten Verhältnissen mit Hülfe von Wasser zu einer plastischen Masse gemischt. Die aus dieser hergestellten Geräthschaften kommen, nachdem sie lufttrocken geworden, in den Porzellanofen und werden dort gebrannt. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt der Feldspath zu einem Glase, welches die Poren des Thones ausfüllt. Dadurch gewinnt die Masse ein durchscheinendes Aussehen, welches für Porzellan charakteristisch ist. Ausserdem erhalten die Porzellan-gegenstände auch noch eine Glasur. Nicht glasiertes Porzellan heisst „Biscuitporzellan“. Wurde das Brennen bei niederer Temperatur ausgeführt, so resultirt eine poröse, nicht durchscheinende Masse, das Fayence, welche, um sie gegen Wasser undurchdringlich zu machen, mit einer leicht schmelzbaren Glasur überzogen wird. Fayence ist nicht durchscheinend. — Das Geheimniss der Porzellanbereitung wurde 1709 von dem Apotheker und Alchemisten *Böttger* entdeckt. Derselbe hatte August II. von Sachsen vorgespiegelt, „Gold machen zu können“, und rettete schliesslich durch diese wichtige Entdeckung sein Leben.

Gewöhnliche Thongefässe werden aus unreinem Thon verfertigt. Man glasiert sie gewöhnlich in der Weise, dass man während des Brennens in den Ofen bezw. in die Töpfe Kochsalz wirft. Dieses wird durch die entweichenden Wasserdämpfe in Salzsäure und Natronhydrat zerlegt, welches letztere auf der Oberfläche des Thones ein leicht schmelzendes Silicat bildet.

**Ultramarin.** Der natürlich vorkommende Lasurstein, *Lapis lazuli*, lieferte eine ausserordentlich geschätzte blaue Malerfarbe, das Ultramarin, welches früher mit Gold aufgewogen wurde. Im Jahre 1822 gelang es *Gmelin*, dasselbe künstlich darzustellen, aber 1829 kam das Kilo noch auf etwa 500 Mark

zu stehen, während es jetzt etwa 1 Mark kostet. Gegenwärtig werden alljährlich über 10 Millionen Kilogramm Ultramarin dargestellt, an denen Deutschland allein mit etwa  $\frac{3}{4}$  der ganzen Production betheiligt ist.

Die Fabrikation geschieht in der Weise, dass ein Gemenge von Thon, trockner Soda, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt wird. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Dieses wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet, nochmals mit Schwefel gemischt und dann aufs neue bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Farbe eintritt. Man hat es in der Hand, durch längere oder kürzere Dauer des Brennens blaues Ultramarin von den verschiedensten Nüancen zu gewinnen. Die Constitution des Ultramarins ist noch nicht recht aufgeklärt; man nimmt an, die Blaufärbung werde durch eine besondere Modification des Schwefels, den „blauen Schwefel“, bedingt. Hervorzuheben wäre, dass das Ultramarin durch Säuren unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Neben blauem und grünem Ultramarin werden auch rothe und violette Sorten erzeugt, über deren Zusammensetzung auch noch nichts bekannt ist. In technischer Hinsicht das wichtigste ist das blaue Ultramarin. Es findet ausgedehnte Verwendung als Anstrichfarbe und zwar sowohl als Oelfarbe wie als Wasserfarbe. Ferner dient es zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, zum Bläuen des Zuckers und der Wäsche.

#### Reactionen auf Aluminiumverbindungen.

Aluminiumsalzlösungen geben mit Ammoniak einen gallertartigen weissen Niederschlag. — Mit Natron- oder Kalilauge geben sie einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss der ätzenden Alkalien löslich ist, durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu dieser Lösung aber wieder entsteht.

#### Eisen.

*Ferrum.* Fe = 56.

Das Eisen kommt auf der Erdoberfläche in gediegenem Zustande nur ausnahmsweise, z. B. in manchen Meteorsteinen vor. In Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. Die wichtigsten Eisenerze sind: Magneteisenerz (Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Rotheisenerz oder Hämatit (Lapis Haematitis)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Brauneisenerz und Raseneisenerz (Hydroxyde des Eisens) und Spatheisenerz oder kohlen-saures Eisenoxydul  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Endlich der in mächtigen Lagern vorkommende Schwefelkies  $\text{FeS}_2$ . Für den thierischen und pflanzlichen Organismus ist das Eisen von ausserordentlicher Wichtigkeit, beispielsweise ist es ein wesentlicher Bestandtheil des Blutes und des in den grünen Blattorganen der Pflanzen vorkommenden Chlorophylls.

Zur Gewinnung des Eisens können vorläufig nur die sauerstoffhaltigen Eisenerze benutzt werden, die schwefelhaltigen erwiesen sich bisher hierfür als ungeeignet.

Im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten von Eisen, welche sich chemisch namentlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt characterisiren, nämlich: 1) Roheisen oder Gusseisen, 2) Stahl und 3) Schmiede- oder Stabeisen.

Gusseisen oder Roheisen enthält 3—6% Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils in Form von Graphit demselben mechanisch beigemischt ist und etwa 8—10% anderer Elemente, von denen die wichtigsten Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan und Kupfer sind. — Es wird bei etwa 1200° C. dünnflüssig und füllt beim Erstarren die Formen mit grosser Reinheit und Schärfe aus; es liefert daher vortreffliche Gussstücke. Seiner Sprödigkeit wegen kann es weder geschweisst noch geschmiedet, noch auch gebogen werden. — Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen erhält man das sogenannte weisse Roheisen. Es ist von weisslicher Farbe, besitzt grobkörnige Structur und ist noch spröder und härter als das gewöhnliche oder graue Gusseisen. Es schmilzt bei 1500° C. zu einer breiartigen Masse, welche zum Giessen nicht verwendbar ist. Gusseisen, welches Mangan enthält, besitzt grossblättrige Structur und wird Spiegeleisen genannt. Es wird bei 1500—1600° C. dünnflüssig und liefert vorzügliche Abgüsse.

Schmiedeeisen oder Stabeisen enthält 0,1—0,7% Kohlenstoff. Es ist hellgrau, mehr oder weniger glänzend, von faseriger Structur und zackigem Bruch, sehr fest, weich und geschmeidig und lässt sich kalt bearbeiten (ist streckbar). Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch (bei 2100° C.). In der Rothgluth lässt es sich leicht schmieden und schweissen, d. h. zwei glühende Schmiedeeisenstücke lassen sich durch Hämmern vereinigen. Durch raschen Temperaturwechsel oder durch häufige Erschütterungen geht die faserige Structur in eine krystallinische über und damit die ursprüngliche Zähigkeit des Schmiedeeisens verloren. Dies ist die Erklärung dafür, weshalb schmiedeeiserne Eisenbahnradreifen und Wagenachsen bisweilen ohne äussere Ursache brechen.

Stahl enthält 0,7—2% Kohlenstoff, steht also bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten. Er vereinigt in sich die Eigenschaften des Gusseisens und des Schmiedeeisens, ist hart wie das erstere und zähe wie das letztere, er ist elastisch. Der Stahl ist lichtweiss, von feinkörniger Structur, die selbst durch Walzen oder Strecken nicht verändert wird, und sehr hart. Er lässt sich ebenso wie Eisen in rothglühendem Zustande schweissen und schmilzt bei 1700—1900° C. Wird glühender Stahl rasch abgekühlt, so wird er so hart und spröde, dass er selbst Glas zu ritzen im Stande ist. Der Kohlenstoff des Stahls ist chemisch gebunden.

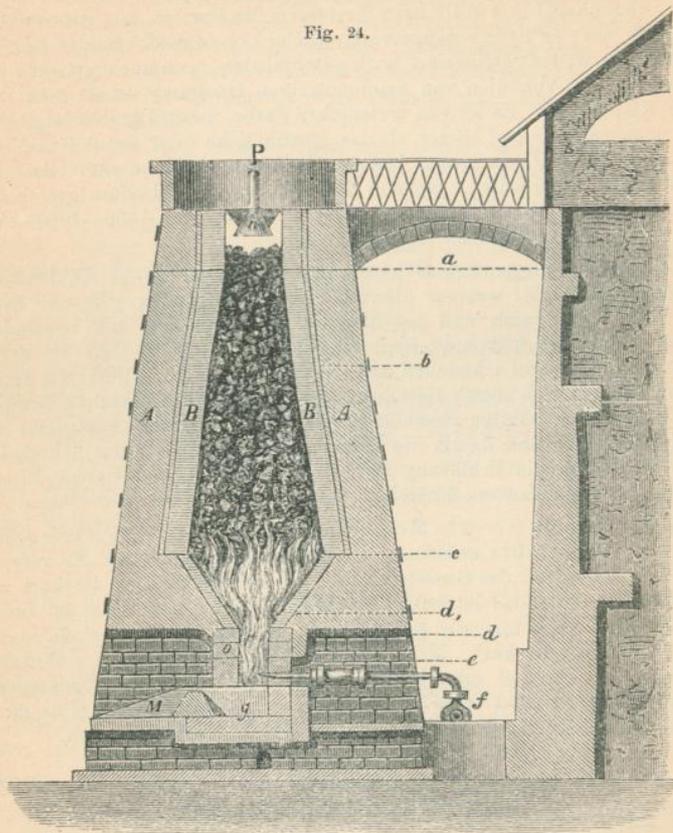
### Metallurgie des Eisens.

Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen erfolgt im Grossen in den sog. „Hohöfen“, welche für einen continuirlichen Betrieb eingerichtet sind. Das in diesen Oefen erzeugte Eisen ist stets Guss- oder Roheisen und dient als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Stahles und des Schmiedeeisens.

Ein Hohofen ist ein 15—20 m hoch aufgeführter Schachtofen. Der äussere Mantel, der „Rauschacht“ A, besteht aus gewöhnlichen guten Ziegeln, die innere Höhlung B, der „Kernschacht“, ist mit feuerfesten, sog. Chamotteziegeln ausgekleidet. Der Horizontalschnitt zeigt sich an jedem Theile des Ofens kreisrund, der Vertikalschnitt indessen zeigt die in beistehender Skizze veranschaulichten Verhältnisse. Die innere Höhlung hat die Gestalt zweier mit den Grundflächen aufeinander gestellter, abgestumpfter Kegel; der grössere obere, a—c, heisst „der Schacht“, der kleinere untere c—d, „die Rast“. Der

Theil des Ofens, welcher den grössten Durchmesser besitzt, bei *c*, wird Kohlen-sack genannt. Unterhalb der Rast verengert sich der Ofen zu dem sog. Ge-stell, *d-f*. In dem untersten Theile *g* des Ofens, dem Herde, sammelt sich das geschmolzene Eisen an und kann durch mehrere „Abstichöffnungen“ abgelassen werden, welche während des Schmelzens mit Lehm verschmiert werden. Die oberste Oeffnung *a* des Ofens dient zum Einfüllen der Charge, d. h. der Erze, Kohlen und Zuschläge und heisst Gicht. Die für den Process nothwendige Luft wird durch das bei *f* in den Ofen einmündende Gebläse ein-geblasen, welches je nach den Verhältnissen durch Dampf- oder Wasserkraft

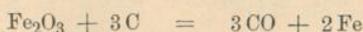
Fig. 24.



betrieben wird. Gegenwärtig benutzt man auf 200–600° vorgewärmte Luft und erzielt so bedeutende Ersparnisse an Brennmaterial.

Soll ein Ofen in Betrieb gesetzt oder „angeblasen“ werden, so wird er mit abwechselnden Schichten von Eisenerzen, Kohle und Zuschlägen bis zur Gicht hinauf gefüllt oder chargirt. Die Kohle wird entweder als Holzkohle, in den meisten Fällen als Coks, gegenwärtig auch als Steinkohle oder Braunkohle angewendet. Der „Zuschlag“ hat den Zweck, eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden und richtet sich stets nach der Natur der Erze. Kieselsäurearme Erze erhalten einen Zuschlag von Kieselsäure, meist in Form von Sand; zu an Kieselsäure sehr reichen Erzen wird gewöhnlich Kalk zugeschlagen. — Der vollständig chargirte Ofen wird nun unten angezündet und der Ver-

hüttungsprocess, sobald das Feuer intensiv genug ist, durch Einblasen von erhitzter Luft unterstützt. Der chemische Vorgang lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



verläuft aber durchaus nicht so einfach, wie es nach dieser Formel erscheinen könnte. In einem im Betriebe befindlichen Hohofen beträgt die Temperatur in dem Theile zwischen a und b etwa 150—500°. Es ist dies die sog. „Vorwärmungszone“, innerhalb welcher die Erze getrocknet und aufgelockert werden. Sie sinken allmählig in die „Reductionszone“ b—c, wo sie unter dem Einflusse reducirender Gase, namentlich des Kohlenoxydes, bei einer Temperatur von etwa 500—900° zu metallischem Eisen reducirt werden, welches ziemlich kohlenstofffrei und daher in dieser Temperatur unschmelzbar ist (Eisenschwamm). In der „Kohlungszone“ c—d, 900—1500°, nimmt das Eisen Kohlenstoff auf, theils aus dort vorhandenem Kohlenstoff, theils aus Cyanverbindungen und Kohlenoxyd; es wird dadurch schmelzbar und gelangt in der Schmelzzone d—e, 1500—1700°, zum Schmelzen. Dort wirkt ein Theil seines Kohlenstoffes reducirend auf die in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen, verwandelt z. B. Oxyde des Phosphors, Siliciums, Schwefels in die betreffenden Elemente, welche sich mit dem Eisen verbinden. Zugleich gelangen die den Erzen beigemengten Zuschläge zum Schmelzen und bilden die auf dem geschmolzenen Roheisen schwimmende Schlacke, welche die Hauptmenge der in den Erzen vorkommenden Verunreinigungen aufnimmt und zugleich das gebildete Eisen vor Oxydation schützt. Hat sich im Gestell genügend Eisen angesammelt, so wird zunächst die Schlacke durch eine hierfür bestimmte Oeffnung des Ofens, und schliesslich durch die Abstichöffnung das geschmolzene Eisen abgelassen, „abgestochen“, und direct in Formen geleitet.

Die Schlacke war früher ein ausserordentlich lästiges Abfallsproduct. Gegenwärtig wird auch sie verwerthet, indem man sie entweder in flüssigem Zustande durch Einleiten in kaltes Wasser granulirt und dann mit Hülfe von Kalk zu Ziegeln formt, oder indem man sie durch einen Dampfstrom in Schlackenwolle verwandelt, welche als schlechter Wärmeleiter zum Umhüllen von Dampfleitungen, ferner zum Ausfüllen von Fussböden etc. verwendet wird.

Der Betrieb eines Hohofens ist, wenn er nicht durch zwingende Ursachen, z. B. dringende Reparaturen, Mangel an Material oder durch schlechte Conjunction unterbrochen wird, ein continuirlicher, da das Erlöschen (Ausblasen) bezw. das Anblasen eines Ofens mit bedeutenden Kosten verknüpft ist. Die Betriebszeit eines Ofens, die „Campagne oder Hüttenreise“, richtet sich nach der Dauerhaftigkeit des verwendeten feuerfesten Materiales und beträgt im Durchschnitt 2—10 Jahre.

### Schmiedeeisen.

Zur Gewinnung des Schmiedeeisens wird das Roh- oder Gusseisen in sog. „Frischherden“ bei Zutritt von Luft und unter Zusatz von Schlacke bildenden Substanzen geschmolzen. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff zum grössten Theile zu flüchtigem Kohlenoxyd, die übrigen Verunreinigungen (Phosphor, Schwefel, Silicium) werden gleichfalls oxydirt und von der Schlacke aufgenommen. Dieser Process — das Herdfrischen — wird so oft wiederholt (ein- bis dreimal), bis der Kohlenstoffgehalt auf das gewünschte Minimum herabgedrückt ist. Die von der Schlacke befreite, noch

glühende Masse, „die Luppe“, kommt nun unter den Hammer oder geht durch Walzen, wodurch der Kohlenstoff bis auf ein Minimum entfernt und die Masse möglichst gleichmässig durchgearbeitet wird.

### Stahl.

Der Stahl steht bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes, wie schon erwähnt, zwischen Gusseisen und Schmiedeeisen. Man wird ihn daher sowohl durch Zufuhr von Kohlenstoff aus dem Schmiedeeisen als auch durch Entziehung von Kohlenstoff aus dem Gusseisen gewinnen können.

#### a) Aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff.

**Cementstahl.** Zur Darstellung desselben werden Stangen oder Blöcke reinsten Schmiedeeisens in thönernen Kästen in Holzkohlenpulver eingebettet und unter Luftabschluss 8–10 Tage bis zur Rothgluth erhitzt. Das Eisen nimmt dabei von aussen nach innen Kohlenstoff auf. Der so erhaltene Stahl muss, um ihm eine gleichmässige Vertheilung des Kohlenstoffs zu geben, mehreremal umgeschmiedet werden. Zu dem Cementstahl sind die besten Stahlorten zu rechnen, z. B. der Damascener und Toledaner Stahl. — Auf demselben Princip beruht das in der Kleintechnik übliche Verstählen von Schmiedeeisen (Härten) durch gelbes Blutlaugensalz. Letzteres scheidet beim Erhitzen Kohlenstoff ab, welcher vom Eisen aufgenommen wird.

#### b) Aus Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff.

**Frischstahl.** Durch dieses Verfahren kann nur ein sehr reines, von Phosphor, Schwefel und Silicium möglichst freies Gusseisen in Stahl übergeführt werden. — Das Gusseisen wird unter Luftzutritt so lange geschmolzen, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist.

**Puddelstahl.** Das Gusseisen wird in Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzen und öfter umgerührt, bis eine schwammartige Masse resultirt.

**Bessemer Stahl.** Um den Bessemerprocess wirklich verstehen zu können, muss man sich in Erinnerung bringen, dass die Schmelzpunkte der verschiedenen Eisensorten erheblich auseinander liegen. Gusseisen 1500°, Stahl 1900°, Schmiedeeisen 2100°, dass ferner das Gusseisen durchschnittlich 5% Kohlenstoff, ausserdem noch Silicium und Phosphor enthält. Nach diesen gewichtsprocentischen Verhältnissen ist man im Allgemeinen nur zu leicht geneigt, diesen Gehalt an Kohlenstoff als eine unwesentliche Verunreinigung anzusehen. Man gewinnt jedoch ein ganz anderes Bild der Sache, wenn man diese Gewichtsprocente in Volumenverhältnisse überträgt. Unzweifelhaft wird mancher der Leser überrascht sein, wenn er vernimmt, dass diejenige Menge Kohlenstoff, welche in 1 cbm Gusseisen enthalten ist, = 70 cbm Holzkohle entspricht. Mit diesem Kohlenstoffgehalt muss man beim Bessemerprocess als Heizmaterial rechnen.

In einem birnförmigen Gefässe aus Schmiedeeisen, welches inwendig mit feuerfestem Material ausgefüttert wird, „Birne oder Converter“, werden etwa 5000 kg Gusseisen geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird von dem

Boden der Birne aus comprimirt Luft in feinen Strahlen eingeblasen. Es verbrennen nun zuerst (neben kleinen Mengen Eisen) der in dem Gusseisen enthaltene Kohlenstoff und das Silicium zu Kohlensäure und Kieselsäure. Die dabei erzeugte Wärme (Silicium steht im Wärmeeffect dem Kohlenstoff etwa gleich) ist so bedeutend, dass die Temperatur der Masse über  $2000^{\circ}$ , in der Regel bis auf  $2900^{\circ}$  steigt, also eine Temperatur, bei welcher sowohl Stahl wie Schmiedeeisen flüssig sind. Der Umstand, dass der ganze Bessemerprocess innerhalb 20—30 Minuten beendet ist, hat zur Folge, dass nur eine relativ geringe Wärmemenge verloren gehen kann, so dass bei diesem Verfahren die Schmelztemperatur des Stahles und Schmiedeeisens nur durch die im Gusseisen enthaltenen 5% Kohlenstoff erreicht wird, während bei dem Frisch- und Puddelprocess, welcher viele Tage in Anspruch nimmt, wegen des bedeutenden Wärmeverlustes der gleiche Effect selbst durch Anwendung grosser Mengen Brennmaterial nicht erreicht werden kann. (Bei den ebengenannten Processen verbrauchen 100 kg Gusseisen circa 100 kg Steinkohlen.) — Ist durch den Bessemerprocess die Entkohlung des Eisens eingetreten, so wird der Wind abgestellt, dem flüssigen Schmiedeeisen eine berechnete Menge kohlenstoffhaltigen Eisens zugesetzt und der erhaltene Gussstahl sofort in die bereitstehenden Formen ausgegossen. Die Endpunkte beim Bessemerprocess findet man durch spectralanalytische Beobachtung der aus dem Halse der Birne herausschlagenden Flammen.

Bis etwa 1878 konnte nach diesem Verfahren nur fast phosphorfrees Eisen zum Bessemerprocess benutzt werden und unsere deutschen Eisenerze, welche durchschnittlich alle phosphorhaltig sind, waren deshalb zur Erzeugung von Stahl ungeeignet. So hatte *Krupp* bis zu dieser Zeit stets 5 Dampfer unterwegs, welche die phosphorfreien Eisenerze aus Spanien und Afrika holen mussten. Seit 1878 indessen ist durch das Entphosphorungsverfahren von *Thomas* und *Gilchrist* auch für unsere Eisenerze die Verarbeitung auf Stahl erschlossen. Das Verfahren von *Thomas* und *Gilchrist* beruht auf der Erkenntniss folgender Thatsachen: Bei dem Bessemerprocess verbrennt zuerst das Silicium, dann der Kohlenstoff. In der Zeit, die zwischen diesen beiden Reactionen liegt, erfolgt die Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure, welche in die Schlacken übergeht. Enthalten die letzteren aber freie Kieselsäure und solche war ja in dem damals benutzten feuerfesten Material stets vorhanden, so wird durch die Kieselsäure Phosphorsäure in Freiheit gesetzt, und durch das bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlenoxyd zu Phosphor reducirt, welcher sich wieder mit dem Eisen verbindet. Es war also zur Entphosphorung des Eisens nöthig, die Bildung freier Kieselsäure zu verhindern; — die beiden genannten Forscher erreichten diesen Zweck durch Anwendung eines feuerfesten basischen Fütterungsmateriales für den Converter, welches die entstehende Kieselsäure sofort bindet. Als solches erwies sich der natürlich vorkommende Dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) vorzüglich geeignet; dieser bindet die in Freiheit gesetzte Kieselsäure und Phosphorsäure zu Silicaten und Phosphaten, und letztere können durch das entstehende Kohlenoxyd nun nicht mehr zu Phosphor reducirt werden, bleiben also in der Schlacke. Abgesehen davon, dass dies Verfahren namentlich auf die Entwicklung der deutschen Eisenindustrie auf das günstigste eingewirkt hat, ist dasselbe auch für die Landwirthschaft werthvoll geworden, da es gelungen ist, die abfallenden, mehrere Procente Phosphorsäure enthaltenden Schlacken zu Düngzwecken zu verwenden.

Die Härte des Stahles richtet sich nach seinem Kohlenstoffgehalt. Durch Wiedererwärmen kann man dem Stahl jede gewünschte Stufe von Weichheit geben. Einen practischen Maassstab der Härte bezw. der Weichheit hat man in den sog. Anlauffarben, welche der Stahl beim Erhitzen annimmt. In der Praxis macht man daher die Stahlgegenstände zuerst etwas härter als sie sein sollen und giebt ihnen dann durch „Anlassen“ den gewünschten Härte-

grad, indem man sich nach den Anlauffarben richtet. Gelb angelaufener Stahl ist sehr hart, blau angelaufener namentlich sehr elastisch. Scheeren lässt man braun, Messerklingen purpurroth anlaufen. Durch anhaltendes Glühen kann man dem Stahl seinen Kohlenstoffgehalt und damit zugleich seine Härte und Elasticität ganz entziehen (Ausglühen von Eisendraht).

Ganz reines Eisen ist fast silberweiss und sehr weich. Sein spec. Gewicht ist = 7,8. In trockener Luft bleibt es unverändert; in feuchter Luft „rostet“ es, d. h. es wird oxydirt unter Bildung von Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Weil dieser Process nicht auf die Oberfläche sich beschränkt, sondern allmählig die ganze Masse in Mitleidenschaft zieht, so spricht man von einem „Zerfressen des Eisens durch Rost“. — Beim Erhitzen im Luft- oder im Sauerstoffstrom verbrennt es zu Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . — In verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der betreffenden Ferro- oder Oxydulsalze. Heisse Salpetersäure löst es unter Abscheidung von Stickoxyd zu salpetersaurem Eisenoxyd  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$ . — Eisen, welches kurze Zeit in conc. Salpetersäure getaucht und dann schnell abgespült wurde, ist passiv, d. h. es löst sich in Säuren nicht mehr auf. (Ist neuerdings für Bauzwecke nutzbar gemacht.) Eine wichtige Eigenschaft des Eisens, welche es mit Nickel und Cobalt theilt, ist ferner die, dass es vom Magneten angezogen wird und selbst magnetische Eigenschaften annimmt, und zwar wird Schmiedeeisen leichter magnetisch wie Stahl, verliert aber seinen Magnetismus auch schneller wie dieser.

Das Arzneibuch hat das metallische Eisen in zwei Formen, als *Ferrum pulveratum* und als *Ferrum reductum* aufgenommen.

*Ferrum pulveratum* wird fabrikmässig in Tyrol durch Bearbeitung eines möglichst reinen Schmiedeeisens mit grossen, durch Wasserkraft getriebenen Feilen dargestellt. Je reiner das zur Verwendung gelangende Eisen, desto reiner wird auch das Eisenpulver ausfallen. Das fabrikmässig dargestellte ist häufig von dunkelgrauer bis schwarzgrauer Farbe, und da das Arzneibuch ein graues Pulver fordert, so muss beim Einkauf auf die Farbe Rücksicht genommen werden. Das reinste Eisenpulver liefern gefeilte Claviersaiten. — Es ist ein schweres, graues, schwach metallglänzendes Pulver, das vom Magneten angezogen wird und sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Die so erhaltene Lösung giebt selbst in grosser Verdünnung mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau. Es enthalte mindestens 98 % metallisches Eisen.

Prüfung. 1 g gepulvertes Eisen werde mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure übergossen; das hierbei entweichende Gas — in der Hauptsache aus Wasserstoff bestehend — darf beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre

einen mit Bleiacetat benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht mehr als bräunlich färben. (Stark dunkelbraune Färbung würde zu hohem Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff, also zu hohem Gehalt des Eisenpulvers an Schwefeleisen ergeben.) Zündet man das Gas an, so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecken von Arsen zeigen (s. S. 111). Vorsicht beim Anzünden des Wasserstoffgases ist nicht ausser Acht zu lassen. — Ein Theil der sauren Lösung, mit Schwefelwasserstoffwasser überschichtet, darf sich an der Berührungszone nicht dunkel färben, andernfalls wäre gelöstes Blei oder Kupfer vorhanden. — Ein anderer Theil der sauren Lösung soll, nachdem das Eisen durch Salpetersäure oxydirt und hierauf durch einen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt wurde, ein Filtrat geben, welches durch Schwefelammonium nicht weiss getrübt wird, andernfalls ist Zink vorhanden. — Die Lösung des in Salzsäure unlöslichen Theiles des Eisenpulvers in Salpetersäure darf weder durch Schwefelwasserstoff braun (Blei), noch durch Ammoniak blau (Kupfer) gefärbt werden. — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

*Ferrum (hydrogenio) reductum*, reducirtes Eisen. Dieses Präparat sollte theoretisch reines metallisches Eisen sein; in der Praxis aber ist es ein Gemisch von feinvertheiltem metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Zur Darstellung kleinerer Mengen füllt man ein Verbrennungsrohr mit möglichst reinem Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisenoxydul, leitet einen constanten Strom von reinem Wasserstoffgas darüber und erhitzt längere Zeit bei dunkler Rothgluth. Der Inhalt des Rohres wird allmählich schwarz; die Reaction, welche sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken lässt,

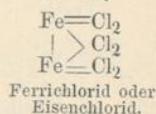
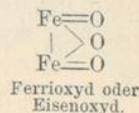
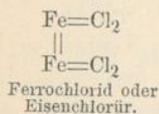
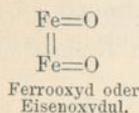


ist als beendet anzusehen, wenn sich am Ende des Rohres kein Wasser mehr condensirt. Man lässt im Wasserstoffstrome vollständig erkalten und füllt das erkaltete Präparat in Gläser. — Zur Erlangung eines guten Präparates ist wichtig, dass das zur Verwendung gelangende Wasserstoffgas rein und namentlich von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff frei ist. Man erlangt dies durch Einschaltung des bei Wasserstoff (S. 34) erwähnten Waschsystems. Ferner muss man im Wasserstoffstrom erkalten lassen, da das glühende Eisen an der Luft sofort zu Eisenoxyduloxyd verbrennen würde. Endlich darf die Temperatur nicht zu hoch gehalten werden, da man sonst ein zusammengesintertes und deshalb viel Eisenoxyd einschliessendes Präparat erhalten würde. Die Temperatur darf aber auch nicht zu niedrig sein, da das reducirte Eisen sonst leicht pyrophorisch wird, d. h. es entzündet sich an der Luft und verbrennt zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . — Es ist ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magneten angezogen wird und beim Erhitzen an der Luft zu schwarzem Eisenoxyduloxyd verglimmt. Es enthalte mindestens 90 % metallisches Eisen.

**Prüfung.** 1 g reducirtes Eisen werde mit 30 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure übergossen. Das hierbei entweichende Gas darf beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre einen mit Bleiacetatlösung benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Secunden nicht verändern, es darf also gar keinen Schwefelwasserstoff enthalten, das reducirte Eisen muss also frei von Schwefeleisen sein. Zündet man das Gas an (Vorsicht wegen Explosionen!), so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecke von Arsen zeigen. — Der in Salzsäure unlösliche Rückstand darf nicht mehr als 1% betragen. — 10 ccm Wasser, mit 2 g reducirtem Eisen geschüttelt, dürfen rothes Lackmuspapier nicht verändern (Natriumcarbonat, welches dem bei der Darstellung benutzten Eisenoxyd in Folge mangelhaften Auswaschens anhaftet). — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

Das Eisen bildet zwei Salzreihen, nämlich Oxydulsalze und Oxydsalze. Die Oxydulsalze oder Ferrosalze leiten sich von dem Eisenoxydul oder Ferrooxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ , die Oxydsalze oder Ferrisalze von dem Eisenoxyd oder Ferrioxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ab.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, können wir uns diese Verbindungen vom vierwerthigen Eisen ausgehend nur dadurch erklären, dass wir annehmen, zwei Eisenatome lagern sich unter Umständen mit je einer oder je zwei Affinitäten aneinander und verbrauchen die übrig bleibenden Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome:



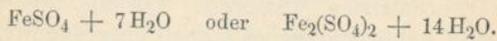
Sehen wir von dieser theoretischen Betrachtung ab, so erkennen wir, dass das einzelne Eisenatom in den Oxydulverbindungen zwei einwerthige Atome, in den Oxydverbindungen aber drei einwerthige Atome zu binden im Stande ist. Mit anderen Worten: in den Oxydulverbindungen erscheint das Eisenatom zweiwerthig, in den Oxydverbindungen dreierwerthig; wir erklären uns dieses Verhalten durch die eben angeführte Hypothese, dass die vierwerthigen Eisenatome einen Theil ihrer Valenzen in gegenseitiger Bindung halten.

In der Praxis pflegt man beim Schreiben der Formeln für die Eisenverbindungen nur die thatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck zu bringen, d. h. man schreibt die Oxydulverbindungen und Oxydverbindungen, wo es angeht, in halbirtten Formeln. Das Eisenoxydul wird also durch die Formel  $\text{FeO}$  ausgedrückt, welche practisch das Gleiche besagt, wie die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ ; das Eisen-

chlorür erhält den Ausdruck  $\text{FeCl}_2$ , das Ferrosulfat die Formel  $\text{FeSO}_4$ .

Durch diese Schreibweise wird den factischen Verhältnissen, dass nämlich in den Oxydulverbindungen das Eisenatom zweiwerthig, in den Oxydverbindungen dagegen dreiwerthig erscheint, vollkommen Rechnung getragen; man muss nur im Auge behalten, in welcher Weise wir diese Thatsachen mit der von uns angenommenen Vierwerthigkeit des Eisens in Einklang bringen können.

Da die meisten Lehrbücher die halbirtten Formeln gebrauchen, so sollen diese auch hier in Anwendung kommen, da andernfalls, namentlich bei Angabe des Krystallwassers, sich scheinbar erhebliche Differenzen ergeben würden. Der Eisenvitriol krystallisirt mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn wir diesem Salze die Formel  $\text{FeSO}_4$  zu Grunde legen. Nehmen wir aber die verdoppelte Formel an, so muss auch das Krystallwasser verdoppelt werden, man hätte also die Wahl zwischen den beiden folgenden Ausdrücken



Um diese verwirrenden Consequenzen zu vermeiden, sollen also, wo es angeht, die halbirtten Formeln benutzt werden.

### Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

Dieselben entstehen durch Auflösen von Eisen in verdünnten Säuren und können auch durch Reduction der Ferriverbindungen erhalten werden. In wasserhaltigem Zustande sind sie meist hell gefärbt, in wasserfreiem Zustande oft farblos. Sie haben die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, „sich zu oxydiren“ (schon an der Luft) und in die entsprechenden Oxyd-(Ferri-)Verbindungen überzugehen. Sie wirken daher in vielen Fällen als Reductionsmittel.

Ferrosoxyd,  $\text{FeO}$ , Eisenoxydul. Wird durch Reduction von Ferrioxyd mittels Kohlenoxyd erhalten



und bildet ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft, namentlich beim Erhitzen, leicht in Ferrioxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandelt.

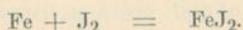
Ferrohydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , Eisenoxydulhydrat wird erhalten durch Fällen von Eisenoxydulsalzlösungen (*Ferrum sulfuricum*) mit Kalilauge bei Abwesenheit von Luft. Es ist ein ursprünglich weisser Niederschlag, welcher durch Sauerstoffaufnahme sehr bald bläulich-grün wird und schliesslich in braunes Ferrihydroxyd übergeht.

Ferrochlorid,  $\text{FeCl}_2$ , Eisenchlorür, *Ferrum chloratum*, entsteht durch Auflösen von Eisen in Salzsäure. Aus wässriger Lösung

krystallisirt das Salz mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in schönen grünen Krystallen, die leicht zerfliessen und sich an der Luft leicht oxydiren. Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben; es hinterbleibt das wasserfreie Salz als weisses Pulver mit grünlichem Stich, welches etwas haltbarer als das krystallisirte Präparat ist. — Eine Lösung des Ferrochlorids in Wasser war früher unter dem Namen *Liquor ferri chlorati* officinell.

Ferrobromid,  $\text{FeBr}_2$ , Eisenbromür, wird durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt das Salz mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in blaugrünen Tafeln.

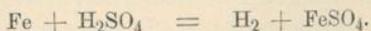
Ferrojodid,  $\text{FeJ}_2$ , Eisenjodür, *Ferrum jodatum*, entsteht durch Zusammenbringen von Jod mit Eisenpulver im Ueberschuss bei Anwesenheit von Wasser. Die Reaction wird event. durch schwaches Erwärmen unterstützt.



Aus der concentrirten wässerigen Lösung, die sich übrigens leicht oxydirt und daher möglichst schnell eingedampft werden muss, scheidet sich das Salz in hellgrünen Krystallen mit  $4\text{H}_2\text{O}$  ab. — Um diesem Präparate eine grössere Haltbarkeit zu verleihen, schrieben frühere Pharmacopöen vor, es mit reducirenden Stoffen, z. B. Milchzucker, zu mischen. Eine solche Mischung von bestimmtem Eisenjodürgehalt war das früher officinelle *Ferrum jodatum saccharatum*, dessen Haltbarkeit indessen auch nur eine begrenzte ist. Der *Liquor ferri jodati* des Arzneibuches enthält 50 % wasserfreies  $\text{FeJ}_2$ .

Ferrosulfat,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , schwefelsaures Eisenoxydul, *Ferrum sulfuricum*, Eisenvitriol, wird in reinem Zustande erhalten durch Auflösen möglichst reinen Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in grossen grünen Krystallen, welche sehr zur Oxydation neigen und leicht oberflächlich verwittern. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das Arzneibuch hat zur Darstellung eines haltbaren und reinen Präparates folgende Vorschrift gegeben:

2 Th. durch Abreiben von etwaigem Eisenoxyd befreiter Eisendraht werden mit einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser übergossen. Unter Wasserstoffentwicklung wird das Eisen zu Ferrosulfat gelöst, die Auflösung wird eventuell durch Erwärmen unterstützt.



Das Arzneibuch hat einen kleinen Ueberschuss an Eisen vorgeschrieben, um die Auflösung von Kupfer, welches in keinem Eisen fehlt, zu verhindern. Die erhaltene Ferrosulfatlösung wird nun in ein 4 Th. Spiritus enthaltendes Gefäss hineinflirt, indem man das Filtrat beständig durchrührt. Da das Ferrosulfat in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich durch diese Manipulation

und zwar in Form eines feinen Krystallmehles ab. Dasselbe wird möglichst schnell von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, bis es kaum noch sauer reagirt, und dann auf Fliesspapier bei Lufttemperatur rasch getrocknet.

Man erhält es so als hellgrünes Krystallpulver, welches sich in 1,8 Th. Wasser zu einer grünlich blauen Flüssigkeit löst, die auf Zusatz von Baryumnitrat einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau giebt. Die wässerige, mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung des Ferrosulfates darf kaum sauer reagiren!

Prüfung. Werden 2 g Ferrosulfat in Wasser gelöst und, nach dem Oxydiren durch Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak gefällt, so soll sich ein farbloses Filtrat ergeben (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen), welches durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden darf (eine weisse Fällung würde Zink, eine fleischfarbene Mangan anzeigen) und beim Abdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen soll. Derselbe könnte aus Verunreinigung durch Alkalien, bezw. Magnesia bestehen.

*Ferrum sulfuricum siccum.* Beim Liegen an trockener Luft, schneller beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verliert das Ferrosulfat 6 Mol. Krystallwasser, während das letzte Mol. Wasser (das sog. Constitutionswasser) erst bei  $300^{\circ}$  entweicht. Unter dem Namen Ferrum sulfuricum sicc. hat das Arzneibuch ein Präparat aufgenommen, welches erhalten wird, wenn man 100 Th. Ferrosulfat in einer Porzellanschale bei  $100^{\circ}$  so lange erhitzt, bis der Rückstand 64–65 Th. beträgt. Das Präparat entspricht annähernd der Formel  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

*Ferrum sulfuricum crudum*, roher Eisenvitriol, wird in der Grosstechnik gewonnen, indem man natürlich vorkommendes Schwefeleisen,  $\text{FeS}_2$ , durch Rösten in Einfach-Schwefeleisen,  $\text{FeS}$ , überführt und dieses unter bisweiligem Besprengen mit Wasser der Oxydation durch die Luft überlässt,  $\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$ . Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen mit Wasser und Krystallisiren gesammelt. Dieses Product ist stets stark verunreinigt, namentlich mit Eisenoxyd, freier Schwefelsäure, mit Kupfersulfat und Zinksulfat und Thonerdeverbindungen. Es dient zu Bädern und Desinfectionszwecken und in der Technik zur Gerberei, Tintenfabrikation und zum Färben.

Ferrophosphat,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , phosphorsaures Eisenoxydul, *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, wird aus Oxydulsalzlösungen (Ferr. sulfuric.) durch Natriumphosphat gefällt. Es ist ein anfangs weisses Pulver, das aber durch Oxydation an der Luft sehr bald eine bläuliche Farbe annimmt. Das übliche, in den Officinen unter dem obigen Namen vorrätliche blaue Präparat ist daher

ein Gemisch von Ferrophosphat mit Ferriphosphat. In Säuren ist es leicht löslich.

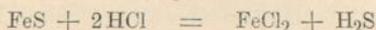
Ferrocarbonat,  $\text{FeCO}_3$ , *Ferrum carbonicum* (oxydulatum), kommt in der Natur als Spateisenstein krystallisirt vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Natriumcarbonat als amorphem, weissen oder bläulich-weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr rasch oxydirt und unter Abgabe von Kohlensäureanhydrid in Ferrihydroxyd übergeht. Bei Anwesenheit von reducirenden Substanzen, z. B. Zucker, wird die leichte Oxydirbarkeit dieses Präparates erheblich gemindert. Eine solche Mischung von Ferrocarbonat mit Rohrzucker und Milchzucker hat die Pharmacopöe unter dem Namen *Ferrum carbonicum saccharatum* recipirt.

*Ferrum carbonicum saccharatum*, zuckerhaltiges Ferrocarbonat.

Darstellung. 5 Th. *Ferrum sulfuricum crystallisatum* werden in 20 Th. kochendem Wasser gelöst und sofort in eine, eine lauwarm bereitete, klare Lösung von 3,5 Th. Natrium bicarbonicum und 50 Th. Wasser enthaltende Flasche hineinflirt. Man mischt die Flüssigkeiten gut durcheinander, füllt das Gefäss mit heissem Wasser vollständig auf und bedeckt es lose mit einem Stopfen. Die überstehende Flüssigkeit wird, sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, mit Hülfe eines Hebers entfernt und der Niederschlag durch Aufgiessen von heissem Wasser so lange gewaschen, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Die betreffende Flasche ist bei dieser Operation stets vollständig mit heissem Wasser anzufüllen. Der Niederschlag wird sodann auf einem dichten Leinentuche gesammelt, von dem anhaftenden Wasser durch gelindes Pressen möglichst befreit, in einer Porzellanschale mit 1 Th. Milchzucker und 3 Th. Rohrzucker gemischt, und die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, zerrieben und mit soviel trockenem Zuckerpulver vermisch, dass das Gewicht des Ganzen = 10 Th. ist. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, namentlich ist zum Auswaschen nur durch Kochen von Luft befreites Wasser anzuwenden, damit eine Oxydation des Ferrocarbonates nach Möglichkeit verhütet wird.

Prüfung. Es sei ein grünlichgraues, süßes, etwas nach Eisen (styptisch) schmeckendes Pulver, welches 10% metallisches Eisen enthalten soll. — In Salzsäure soll es sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit lösen, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit gelbem als auch mit rothem Blutlaugensalze blaue Niederschläge geben soll. Ein Eisenoxydgehalt ist also zugelassen. Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden (weisser N. = Baryumsulfat). Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

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



dient daher als bequemstes Material für Darstellung von Schwefelwasserstoffgas. Als Säure wendet man entweder Salzsäure oder Schwefelsäure an, doch ist erstere vorzuziehen, weil das gebildete Ferrochlorid ( $\text{FeCl}_2$ ) nicht so leicht auskrystallisirt, wie das event. entstehende Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

#### Reactionen der Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

Mit rothem Blutlaugensalze geben sie einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

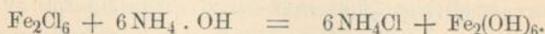
Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird entfärbt; die Eisenoxydulverbindungen gehen dabei in die entsprechenden Oxydsalze über.

Gerbsäure erzeugt Fällung.

#### Ferri- oder Eisenoxydverbindungen.

Ferrioxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenoxyd, *Ferrum oxydatum*, kommt in der Natur krystallisirt als Eisenglanz (stahlgrau) vor, ferner als Hämatit (Lapis haematitis), welcher vom Volke „Blutstein“ oder Röthel genannt wird. Mit Thonerde verbunden, findet es sich in vielen Mineralien, z. B. im rothen Ocker, in der Terra Siena u. a. Künstlich kann es erhalten werden durch starkes Glühen aller sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen, z. B. des entwässerten Ferrosulfates. Das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure abfallende Ferrioxyd führt die Namen Colcothar, Caput mortuum, Totdenkopf. — In reinem Zustande gewinnt man es durch Glühen von reinem Ferrihydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , s. dieses. Das reine Eisenoxyd ist ein braunrothes Pulver, welches, namentlich wenn es stark geglüht wurde, in Säuren nur schwer löslich ist. In der Medicin wird es bisweilen unter dem Namen *Ferrum oxydatum fuscum* verschrieben und kann dann leicht durch Glühen des wohl überall noch vorrätigen Ferrum hydricum erhalten werden.

Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , Eisenhydroxyd, *Ferrum hydroxydatum*, *Ferrum hydricum*. Das normale Eisenhydroxyd der vorstehenden Zusammensetzung erhält man durch Fällen einer Ferri-salzlösung (*Ferrum sesquichloratum* oder *sulfuric. oxydatum*) mit Kalihydrat, Natronhydrat, Ammoniak oder Magnesiumoxyd bei niedriger Temperatur.



In der Praxis wendet man meist Ammoniak als Fällungsmittel an, weil Ammoniaksalze sich leichter auswaschen lassen als die entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindungen. — Es bildet



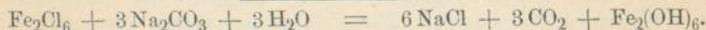
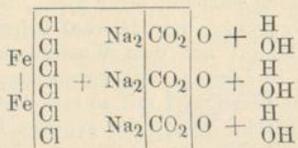
oxydatum saccharatum solubile aufgenommen worden, welches eine Mischung des Natriumferrisaccharates mit Zucker ist.

*Ferrum oxydatum saccharatum*, Eisenzucker.

Darstellung. 30 Th. Eisenchloridlösung werden mit 150 Th. Wasser verdünnt; dann wird nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 Th. Natriumcarbonat (kryst.) in 150 Th. Wasser in der Weise zugesetzt, dass man einen neuen Zusatz von Natriumcarbonatlösung erst dann wieder macht, wenn der durch einen vorhergehenden Zusatz entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dieses Wiederauflösen findet gegen das Ende der Fällung nicht mehr statt. Nach beendeter Fällung wird das ausgeschiedene Eisenhydroxyd durch Decantiren gewaschen, bis alles Chlornatrium bis auf Spuren entfernt ist, alsdann auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde abgepresst.

Hierauf vermischt man in einer Porzellanschale den Niederschlag mit 50 Th. Zuckerpulver und mit Natronlauge bis zu 5 Th. (d. h. mit nicht mehr Natronlauge als 5 Th.), erwärmt die Mischung bis zur Auflösung, verdampft sie zur Trockne und mischt dem zu einem feinen Pulver zerriebenen Rückstande so viel Zuckerpulver zu, dass das Gesamtgewicht 100 Th. beträgt.

Zu dieser Vorschrift wäre nachstehendes hinzuzufügen. Durch Füllen von Ferrichlorid (Liquor ferri sesquichlorati) mit Natriumcarbonat in wässriger Lösung entsteht unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid Ferrihydroxyd.



Das Wiederauflösen des zunächst gefällten Ferrihydroxydes findet nur im Anfange der Fällung statt, so lange nämlich noch genügende Mengen von unverändertem Ferrichlorid vorhanden sind, um das Ferrihydroxyd zu basischem Ferrioxychlorid zu lösen (s. S. 258).

Das Ferrihydroxyd hat, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, sich in Zucker bei Gegenwart von Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumferrisaccharat zu lösen.

Das Ferrum oxydatum saccharatum (solubile) ist ein rothbraunes, süßes, etwas nach Eisen schmeckendes Pulver, dessen Eisengehalt mindestens = 2,8 % metallischem Eisen entsprechen soll; mit 20 Th. heissem Wasser soll es eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung geben, welche durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) nicht verändert werden soll. Wird aber zugleich Salzsäure hinzugefügt, so soll ein anfangs schmutzig grüner, allmählig rein blau werdender Niederschlag von Berliner Blau entstehen. (Reaction auf Eisenoxyd; dieselbe entsteht aber erst auf Zusatz von Salzsäure, weil in dieser organischen Verbindung das Eisen maskirt ist.) (Siehe Blutlaugensalze.)

Prüfung. Die 5%ige Lösung, mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure erhitzt, darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat nur schwach

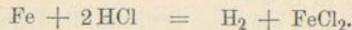
getrübt werden, es dürfen also nur geringe Mengen Chloride vorhanden sein. — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

Ferrichlorid,  $\text{FeCl}_3$ , Eisenchlorid, wird in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von dünnem Eisendraht im Chlorstrom in Form cantharidenglänzender Blättchen erhalten. Dieselben sind sehr hygroskopisch und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Eine wässerige Auflösung des Ferrichlorids ist unter dem Namen *Liquor ferri sesquichlorati officinell.*

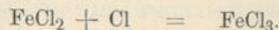
*Liquor ferri sesquichlorati, Eisenchloridlösung.*

Darstellung. Abgeriebene Eisendrahtstücke oder eiserne Nägel werden in einem geräumigen Kolben mit der vierfachen Menge reiner Salzsäure übergossen, die Auflösung des Eisens wird durch schwaches Erwärmen befördert. Sobald eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, filtrirt man, wäscht das auf dem Filter hinterbleibende Eisen gut aus und wägt dasselbe nach dem Trocknen. Durch Subtraction desselben von der angewendeten Eisenmenge findet man das Gewicht des in Lösung gegangenen Eisens. Auf je 100 Th. in Lösung befindlichen Eisens setzt man dem Filtrat 260 Th. reiner Salzsäure sowie 135 Th. reiner Salpetersäure zu und erwärmt die Mischung auf dem Dampfbade so lange, bis die Farbe derselben von Rothbraun in Braun übergegangen ist und ein Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser mit rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) keine blaue Färbung mehr giebt, bis also alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergegangen ist. Hierauf bringt man das Ganze in eine tarirte Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der Rückstand für je 100 Th. in Lösung gegangenen Eisens 483 Th. beträgt. Als dann wird die noch warme Flüssigkeit mit so viel destillirtem Wasser gemischt, dass ihr Gewicht die zehnfache Menge des gelösten Eisens beträgt. Das Eindampfen darf nicht weiter fortgesetzt werden, da sich sonst leicht unlösliches basisches Ferrichlorid abscheidet. Zur Erläuterung dieser Vorschrift sei folgendes bemerkt:

Das Eisen löst sich in der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrochlorid,



Das Arzneibuch schreibt einen Ueberschuss von Eisen vor, um die Auflösung der in jedem technischen Eisen befindlichen Metalle, Kupfer, Blei, zu verhindern. Die erhaltene Ferrochloridlösung wird mit Salzsäure und Salpetersäure erwärmt. Eine solche Mischung entwickelt, wie unter Königswasser (S. 28) erwähnt wurde, freies Chlor unter gleichzeitiger Bildung von niederen Oxyden des Stickstoffs ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ). Das Chlor wirkt oxydirend auf das Ferrochlorid ein und führt dasselbe in Ferrichlorid über,



Die Oxyde des Stickstoffs entweichen zum Theil, theilweise aber lösen sie sich in der Eisenlösung und verleihen derselben eine charakteristische dunkle Färbung. Um diese Stickstoffverbindungen vollkommen zu entfernen und um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, ist von dem Arzneibuche die Concentration auf 483 Th.

vorgeschrieben. Ein gutes Präparat muss frei sein von fremden Metallen, von basischem Salz, von freier Salzsäure und Salpetersäure und von Eisenoxydulverbindungen. Der Liquor ferri sesquichlorati ist eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei einem spec. Gewicht von 1,280—1,282 rund 10 % metallisches Eisen (oder 29 %  $\text{FeCl}_3$ ) enthält. Mit Wasser verdünnt giebt er auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber, auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen blauen Niederschlag von Berliner Blau.

Prüfung. Nähert man einen mit wässrigem Ammoniak befeuchteten Glasstab der Flüssigkeit, so dürfen sich keine weissen Nebel bilden, widrigenfalls liegt Verunreinigung durch freie Salzsäure vor. — Ebenso darf ein mit Zinkjodidstärkelösung befeuchtetes Papier, über die Flüssigkeit gehalten, sich nicht blau färben, sonst wäre noch freies Chlor vorhanden. — 3 Tropfen der Flüssigkeit, mit 10 ccm des Liquor Natrii thiosulfurici bis zum Sieden erhitzt, sollen nach dem Erkalten nur wenige Flöckchen von Ferrihydroxyd abscheiden. Diese Prüfung erstreckt sich auf einen Gehalt an Ferrioxychlorid, da nur das Ferrihydroxyd, nicht aber das Ferrihydroxyd sich mit dem Natriumthiosulfat umsetzt. — Mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, soll auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) kein blauer Niederschlag entstehen; es soll also kein Eisenoxydulsalz vorhanden sein. — Werden 5 ccm des Präparates nach dem Verdünnen durch 20 ccm Wasser mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und bis zum Zusammenballen des entstandenen Niederschlages geschüttelt, so soll das Filtrat farblos sein. (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.) Ein Theil des Filtrates wird verdampft und schwach geglüht; es darf keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder alkalische Erden). — Werden 2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm conc. reiner Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine braune, von Salpetersäure herrührende Zone bilden. Endlich darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitrat nicht getrübt (Schwefelsäure), noch durch gelbes Blutlaugensalz verändert werden. Letzteres Reagens würde durch eine Braunfärbung Kupfer, durch einen weissen Niederschlag Zink anzeigen. — Wird 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen).

*Ferrum sesquichloratum*, krystall. Eisenchlorid. Werden 1000 Th. des officinellen Liquor ferri sesquichlorati im Wasserbade bis auf 483 Th. eingedampft, so erstarrt der Rückstand, falls er an einen kühlen, vor Feuchtigkeit geschützten Ort (Exsiccator) gebracht wird, nach dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse. Es ist dies das von dem Arzneibuche recipirte *Ferrum sesquichloratum*; dasselbe besitzt die Formel  $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . — Dasselbe bildet gelbe, krystallinische, sehr hygroskopische Massen, die an der Luft leicht zerfließen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Prüfung auf Reinheit geschieht in der unter Liq. ferri sesquichlorati angegebenen Weise.

Ein wasserärmeres Präparat von der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird in Form dunkelrother Krystallwarzen erhalten, wenn

man eine bis zur Sirupconsistenz eingeengte Eisenchloridlösung unter Abschluss von Feuchtigkeit erkalten lässt.

**Aufbewahrung.** Da das Ferrichlorid durch den Einfluss des Sonnenlichtes zu Ferrochlorid reducirt wird, so ist es vor Licht geschützt aufzubewahren.

Das Ferrichlorid besitzt die Eigenschaft, in wässriger Lösung frisch gefälltes Ferrihydroxyd aufzulösen und mit diesem lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) zu bilden. Eine solche Lösung ist unter dem Namen *Liquor ferri oxychlorati* officinell.

*Liquor ferri oxychlorati*, flüssiges Eisenoxychlorid. Frühere Beobachtungen hatten ergeben, dass man durch Dialyse einer Mischung von Ferrichloridlösung mit Ferrihydroxyd eine Eisenlösung erhalte, in welcher durch Silbernitrat sich Chlor nicht nachweisen lasse. Man glaubte, eine lösliche Modification des Ferrihydroxydes gefunden zu haben und nannte das Präparat *Liquor ferri oxydati dialysati*. Spätere Untersuchungen lehrten, dass dies nicht richtig sei, dass die betreffende Lösung vielmehr ein lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) enthalte, in welchem das Chlor so maskirt ist, dass es sich durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisen lässt, und dass man das gleiche Präparat durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Ferrichlorid erhalten könne.

**Darstellung.** 35 Th. *Liquor ferri sesquichlorati* werden mit 160 Th. destillirtem Wasser verdünnt und unter Umrühren in eine Mischung von 35 Th. *Liquor Ammonii caustici* und 320 Th. destillirtem Wasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird durch Decanthiren gewaschen, bis das ablaufende Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, hierauf auf ein leinenes Colatorium gebracht und vorsichtig abgepresst. Die resultirende krümelige Masse wird mit etwas Wasser angerieben und nach Zusatz von 3 Th. Salzsäure unter bisweiligem Umschütteln so lange bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, bis völlige Lösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit alsdann auf das spec. Gewicht 1,05 gebracht.

Aus der Ferrichloridlösung wird durch Ammoniak Ferrihydroxyd gefällt (s. S. 253). Etwa der  $\frac{1}{9}$  Th. desselben wird durch die zugefügte Salzsäure in Ferrichlorid verwandelt, welches die übrigen  $\frac{8}{9}$  zu einem basischen Ferrichlorid (oder Ferrioxychlorid) von der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3$  auflöst.

Der *Liquor ferri oxychlorati* ist eine klare, rothbraune, geruchlose Flüssigkeit von wenig adstringirendem Geschmack. Er enthält 3,5% metallisches Eisen und lässt sich mit Wasser sowohl wie auch mit Alkohol klar mischen. Mit vielen neutralen Salzen, z. B. Ferrosulfat, giebt er Niederschläge; mit Eiweisslösung entsteht unlösliches Eisenalbuminat.

**Prüfung.** Wird 1 ccm der Flüssigkeit mit 19 ccm Wasser verdünnt, so darf sich nach dem Ansäuern mit 1 Tropfen Salpetersäure, auf Zusatz von 1 Tropfen der volumetrischen Silberlösung, bei durchfallendem Lichte keine Trübung zeigen.

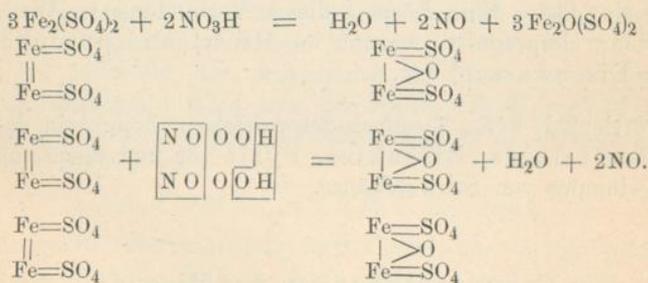
Es soll daher kein auf die gewöhnliche Weise nachweisbares Chlor vorhanden sein. Der Chlorgehalt der Lösung kann nachgewiesen werden durch Schmelzen einer getrockneten Menge mit Soda. Die filtrirte wässerige Lösung der Schmelze giebt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat weisses Chlorsilber.

An Stelle von *Liquor ferri oxydati dialysati* kann *Liquor ferri oxychlorati* abgegeben werden. In Frankreich heisst das Präparat auch *Fer Bravais*.

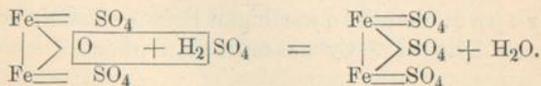
**Ferrisulfat**,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , schwefelsaures Eisenoxyd, *Ferrum sulfuricum oxydatum*, wird durch Oxydation des Ferrosulfates mittelst Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten.

*Liquor ferri sulfurici oxydati*. Zur Darstellung werden 70 Th. Ferrosulfat (*Ferrum sulfuricum pur.*) in 40 Th. Wasser gelöst und mit 15 Th. conc. reiner Schwefelsäure sowie 18 Th. reiner Salpetersäure vermischt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden ist und ein Tropfen, mit Wasser verdünnt und mit rothem Blutlaugensalz versetzt, sich nicht mehr blau färbt, d. h. bis alles Eisenoxydsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist. Hierauf verdampft man die Lösung in einer tarirten Porzellanschale bis auf 100 Th., löst diesen Rückstand in wenig Wasser auf, verdampft ihn wiederum bis auf 100 Th. und wiederholt diese Operationen so oft, bis an der heissen Flüssigkeit der Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrzunehmen und letztere auch durch eine chemische Prüfung nicht mehr nachzuweisen ist. Alsdann verdünnt man die Lösung nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis auf 160 Th.

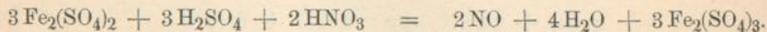
Den hierbei stattfindenden Vorgang kann man sich zweckmässig in zwei Phasen verlaufend vorstellen. — Die Salpetersäure oxydirt, indem sie dabei selbst zu Stickoxyd (NO) reducirt wird, das Ferrosulfat zu Ferrioxydsulfat



Das gebildete Ferrioxydsulfat wird durch die vorhandene Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt.



Der ganze Vorgang würde sich also durch nachstehende Formel ausdrücken lassen:



Das gebildete Stickoxyd ist anfangs in der Ferrisulfatflüssigkeit gelöst und ertheilt derselben eine charakteristische dunkle Färbung. Um dasselbe zu entfernen, wurde von der Pharm. Germ. II das mehrmalige Abdampfen vorgeschrieben. — Der *Liquor ferri sulfurici oxydati* ist eine klare, etwas dick-

liche, bräunlich gelbe Flüssigkeit von 1,428—1,430 spec. Gewicht, die 10% metallisches Eisen enthält. Mit Wasser verdünnt, giebt sie auf Zusatz von Baryumnitrat einen starken weissen Niederschlag von Baryumsulfat (Schwefelsäure); auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen dunkelblauen Niederschlag von Berliner Blau (Eisen).

**Ferrinitrat**,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , salpetersaures Eisenoxyd, wird durch Auflösen von Eisen oder Eisenoxyd in Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure gewonnen und bildet eine braungelbe Lösung, aus der nur schwierig Krystalle zu erhalten sind. Die wässrige Lösung findet technische Anwendung, z. B. als Eisenbeize.

**Ferriphosphat**,  $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ , phosphorsaures Eisenoxyd, *Ferrum phosphoricum oxydatum*, wird durch Fällen einer Ferrisalzlösung, z. B. Ferrichlorid mit Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) als ein weisses Pulver erhalten, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in anderen Säuren löslich ist.

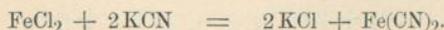
**Ferripyrophosphat**,  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , pyrophosphorsaures Eisenoxyd, *Ferrum pyrophosphoricum*, entsteht durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Natriumpyrophosphat und bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches weisses Pulver, das in anderen Säuren löslich ist. Wichtig ist, dass dieses Salz sich in einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat unter Bildung des Doppelsalzes  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$  löst. Eine Lösung dieser Verbindung in Wasser, mit Kohlensäure imprägnirt, kommt im Handel als „pyrophosphorsaures Eisenwasser“ vor.

**Ferrisulfid**,  $\text{FeS}_2$ , Zweifach-Schwefeleisen, kommt in der Natur als Schwefelkies, Eisenkies, Pyrit vor und dient namentlich zur Gewinnung von Schwefelsäure.

#### Cyanverbindungen des Eisens<sup>1)</sup>.

Wie mit den Halogenen, so vereinigt sich das Eisen auch mit der Cyangruppe, dem einwerthigen Rest  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , welchen man auch durch das Symbol  $-\text{Cy}$  auszudrücken pflegt.

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

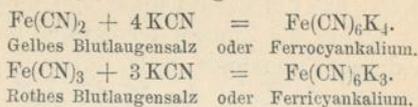


<sup>1)</sup> Der Uebersichtlichkeit wegen, und weil die meisten Lehrbücher diesem Usus folgen, sind auch hier die halbirtten Formeln gewählt; man bleibe sich aber bewusst, dass alle Formeln eigentlich verdoppelt werden müssten.

Ferricyanid,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ , entsteht in gleicher Weise durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid

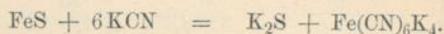


Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Kaliumcyanid auf, aus den resultirenden Lösungen krystallisiren die sog. Blutlaugensalze.



Die Blutlaugensalze können nicht als einfache Doppelsalze des Ferrocyanides bezw. des Ferricyanides mit Kaliumcyanid angesehen werden, denn es ist in ihnen ohne Zerstörung des Moleküles — etwa durch Schmelzen mit Soda und Salpeter — weder das Eisen noch die Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, sie müssen vielmehr als Salze eigenthümlich constituirter Säuren, die vorstehend angeführten als die Kaliumsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$  bezw. der Ferricyanwasserstoffsäure  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$  aufgefasst werden.

Ferrocyankalium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ , Kaliumferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz, *Kalium ferrocyanatum*, wird fabrikmässig durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger, thierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle) mit Potasche und Eisen gewonnen <sup>1)</sup>. Hierbei verbinden sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Potasche zu Kaliumcyanid, der Schwefel der organischen Substanzen giebt mit dem Eisen Schwefeleisen. Wird nun die Masse mit Wasser ausgelaugt, so setzen sich Kaliumcyanid und Schwefeleisen zu Ferrocyankalium und Schwefelkalium um:



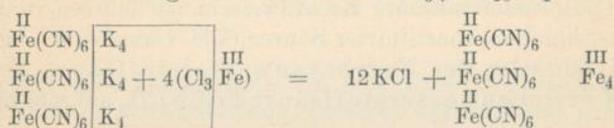
Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in Form grosser gelber, quadratischer Prismen, welche in 3—4 Th. Wasser löslich sind. Bei  $100^\circ \text{C}$ . verlieren die Krystalle alles Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff oder Blausäure (Darstellungsmethode der Blausäure). — Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung mit starker Salzsäure oder conc. Schwefelsäure, so scheidet sich die freie Ferrocyanwasserstoffsäure als weisses, an der Luft bald blau werdendes Pulver aus.

Ebenso wie durch Kalium können die H-Atome der Ferrocyanwasserstoffsäure auch durch andere Metalle vertreten werden.

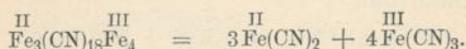
<sup>1)</sup> Neuerdings wird es aus den Reinigungsmassen der Gasfabriken ab-geschieden.

Es entstehen dann die bezüglichen Salze dieser Säure. Man erhält dieselben durch Umsetzung des Ferrocyankaliums mit den betreffenden Metallsalzen; beispielsweise das Ferrocyan Silber  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_4$  aus Ferrocyankalium und Silbernitrat als weissen Niederschlag, das Ferrocyan Kupfer  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$  aus Ferrocyankalium und Cuprisulfat als rothbraunen Niederschlag (wichtige Kupferreaction!), das Ferrocyanzink  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}_2$  aus Ferrocyankalium und Zinksulfat als weissen Niederschlag, der früher als *Zincum ferrocyanatum officinell* war.

Aber auch durch Eisenatome, z. B. durch die dreiwertigen Atome des Eisenoxyds kann der Wasserstoff dieser Säure vertreten werden, indem man Ferrisalzlösungen mit Ferrocyankalium umsetzt. Das dabei entstehende ferrocyanwasserstoffsäure Eisenoxyd ist ein tiefblauer, unter dem Namen Berliner Blau bekannter Niederschlag von der Formel  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_3(\text{CN})_{18}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_4$ .



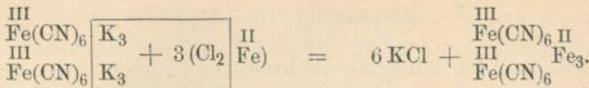
Die Bildung des Berliner Blaus ist als charakteristische Reaction für Ferriverbindungen von der allergrössten Wichtigkeit. Das Berliner Blau ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht von ätzenden Alkalien, z. B. Natronhydrat, Kalihydrat, Kalkhydrat zerlegt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrihydroxyd und Bildung von löslichen Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure. Dem Gedächtnisse prägt sich die Zusammensetzung am besten ein, wenn man es sich als eine Verbindung von 3 Mol. Ferrocyanid mit 4 Mol. Ferricyanid merkt, denn:



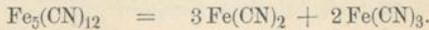
Ferricyanalkalium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , Kaliumferricyanid, *Kalium ferricyanatum*, rothes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor (oder Brom) in eine Lösung von Ferrocyanalkalium, bis ein Tropfen derselben mit einem Ferrisalze keine blaue Färbung mehr giebt.  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ . Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das rothe Blutlaugensalz  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  in Form rother Prismen. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung desselben wird durch Salzsäure die sehr leicht zersetzliche Ferricyanwasserstoffsäure  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$  abgeschieden.

Auch diese Säure liefert durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit Metallen wohlcharacterisirte Salze. Das wichtigste ist dasjenige, welches durch Ersetzung der H-Atome mit 2wertigen Eisenatomen der Oxydulreihe, also durch Umsetzung des Ferricyanalkaliums mit Ferrosalzen entsteht, das Turnbull's Blau  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2(\text{CN})_{12}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_3$ , ferri-

cyanwasserstoffsäures Eisenoxydul, welches in allen seinen Eigenschaften dem Berliner Blau ganz ähnlich sich verhält.



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



Das rothe Blutlaugensalz ist das wichtigste Reagens auf Ferroverbindungen. Nur mit diesen erzeugt es das Turnbull's Blau; mit Ferriverbindungen giebt es nur eine bräunliche Färbung.

**Reactionen,**

durch welche sich Ferro- und Ferriverbindungen unterscheiden.

Verhalten der möglichst neutralen Lösungen von:

gegen	Ferro(Oxydul)salzen	Ferri(Oxyd)salzen
Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak.	Keine Fällung; durch Oxydation an der Luft aber entsteht braunes Ferrihydroxyd.	Braunrother Niederschlag von Ferrihydroxyd.
Rhodankalium (Kaliumsulfocyanid).	Keine Färbung.	Blutrothe Färbung, die durch Zusatz von Mercurichlorid $\text{HgCl}_2$ verschwindet.
Ferrocyanalkalium (gelbes Blutlaugensalz).	Weisser, sich schnell bläuender Niederschlag.	Sofort tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau, unlöslich in Säuren, zersetzbar durch ätzende Alkalien.
Ferricyanalkalium (rothes Blutlaugensalz).	Sofort tiefblauer Niederschlag von Turnbull's Blau, zersetzlich durch ätzende Alkalien, unlöslich in Säuren.	Braune Färbung, aber kein Niederschlag.
Gerbsäure.	Keine Fällung.	Blauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd.

**Mangan.**

Manganum. Mn = 54,8.

Das Mangan ist ein sehr verbreitetes Element. In gediegenem Zustande ist es in den meisten Meteorsteinen gefunden worden. — Auf unserem Planeten kommt es hauptsächlich als Pyrolusit oder Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) vor; ausserdem findet es sich als Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), als Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), als Manganit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und als Manganspath ( $\text{MnCO}_3$ ). Die wichtigsten Fundstätten von Manganerzen in Deutschland sind: Thüringen, Nassau, Siegerland in Westphalen, Harz und sächsisches Erzgebirge.

Das metallische Mangan wird durch Reduction der Oxyde mit Kohlenstoff (Kienruss) unter Zusatz von Flussmitteln in Graphittiegeln bei Weissgluth erhalten. Es ist ein sehr hartes, grauweisses Metall mit röthlichem Schimmer, welches nur in sehr hoher Hitze schmilzt. Gegenwärtig wird dasselbe in Verbindung mit anderen Metallen zu werthvollen Legirungen benutzt. So ist beispielsweise die aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Mangan bestehende Manganbronze durch besondere Festigkeit, Härte und Flüssigkeit des Gusses ausgezeichnet.

Vom Mangan leiten sich eine Reihe von Sauerstoffverbindungen, ausserdem zwei Säuren ab.

MnO	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$
Manganoxydul.	Manganoxydoxydul	Manganoxyd.	Mangansuperoxyd.

Beständige Salze giebt indessen nur das Manganoxydul  $\text{MnO}$ ; die Salze desselben werden Manganosalze genannt. Alle übrigen Oxyde haben bei der Salzbildung die Neigung, in diese Oxydulreihe zurückzugehen. Auf dieses eigenthümliche Verhalten sind die oxydirenden Eigenschaften der höheren Oxyde des Mangans zurückzuführen.

Die Säuren des Mangans

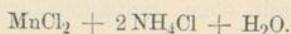
$\text{MnO}_4\text{H}_2$	$\text{MnO}_4\text{H}$
Mangansäure.	Ueermangansäure.

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

Manganooxyd,  $\text{MnO}$ , Manganoxydul, entsteht durch Glühen von Mangancarbonat bei Luftabschluss, ferner durch Glühen aller Manganoxyde im Wasserstoffstrom. Es unterscheiden sich hierdurch die Manganoxyde characteristisch von den Oxyden des Eisens. Während die letzteren durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Eisen verwandelt werden, geht die Reduction der bezüglichen Manganverbindungen nur bis zum Manganoxydul. Letzteres ist ein graugrünes Pulver, welches sich in Säuren unter Bildung der betreffenden Manganosalze löst.

Manganhydroxyd,  $Mn(OH)_2$ , Manganoxydulhydrat, wird durch Fällen von Mangansalzen mit ätzenden Alkalien als weisser Niederschlag erhalten, der sich an der Luft unter Bildung von Manganhydroxyd ( $Mn[OH]_3$ ) bald bräunt (Manganbister).

Manganochlorid,  $MnCl_2$ , Manganchlorür, *Manganum chloratum*, bildet sich durch Auflösen von Manganocarbonat in verdünnter Salzsäure. Es wird in grossen Quantitäten als Nebenproduct bei der Chlorbereitung aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erhalten (s. S. 37). Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in grossen, rosarothern Tafeln mit 4 Mol.  $H_2O$ . Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben, zugleich aber entweicht etwas Salzsäure und es bleibt ein basisches Manganochlorid zurück. Um das wasserfreie neutrale Salz darzustellen, erhitzt man das Doppelsalz



Manganosulfat,  $MnSO_4$ , schwefelsaures Manganoxydul, *Manganum sulfuricum*, wird durch Auflösen von Mangancarbonat in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit conc. Schwefelsäure erhalten

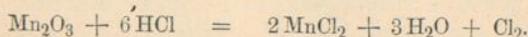


Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in rhombischen rosenrothen Krystallen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol.  $H_2O$ , bei  $+6^\circ C$ . aber mit 7 Mol.  $H_2O$ , bei etwa  $35^\circ C$ . mit 4 Mol.  $H_2O$ . Die wässrige Lösung ist neutral.

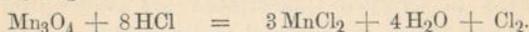
Manganocarbonat,  $MnCO_3$ , *Manganum carbonicum*, kohlen-saures Manganoxydul, kommt natürlich als Manganspath vor und kann durch Fällen aller Mangansalzlösungen mit Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat als ein weisses Pulver erhalten werden, das an der Luft einen röthlichen Ton annimmt. Es ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Mangansalze löslich.

Manganosulfid,  $MnS$ , Schwefelmangan, kommt in der Natur als Manganblende vor. Künstlich wird es durch Fällen von Mangansalzlösungen mit Schwefelalkalien als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der in allen verdünnten Säuren löslich ist.

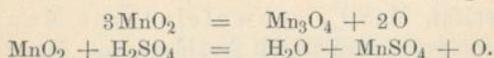
Manganioxyd,  $Mn_2O_3$ , kommt natürlich als Braunit vor und kann durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten werden. Es bildet ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure wird Chlor frei.



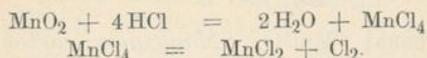
Manganoxydoxydul,  $\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ , findet sich als Hausmannit und entsteht durch anhaltendes Glühen aller Manganoxyde an der Luft. Es unterscheidet sich hierdurch das Mangan vom Eisen, dessen Verbindungen beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergehen. Das Manganoxydoxydul ist ein dunkelbraunes Pulver, welches mit Salzsäure erhitzt, wegen seines Gehaltes an Manganioxyd gleichfalls Chlor bildet.



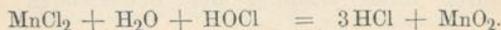
Mangandioxyd,  $\text{MnO}_2$ , Mangansuperoxyd, Manganhyperoxyd, *Manganum hyperoxydatum*, kommt als Pyrolusit oder Braunstein in schwarzgrauen strahligen Massen natürlich vor. Es ist die wichtigste aller Manganverbindungen und das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Manganpräparate. Beim Glühen für sich allein, sowie beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure giebt das Mangansuperoxyd Sauerstoff ab, daher dient es zur Bereitung von Sauerstoff:



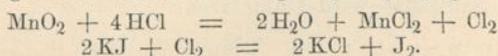
Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei; es dient daher das Mangansuperoxyd sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der Grosstechnik zur Gewinnung von Chlor (s. S. 38). In kalter Salzsäure löst sich das Mangansuperoxyd ohne Entwicklung von Chlor zu einer braunen Flüssigkeit auf; dieselbe enthält wahrscheinlich das Mangantetrachlorid  $\text{MnCl}_4$ , welches beim Erwärmen in Mangandichlorid und Chlor zerfällt (s. S. 37).



Künstlich kann Mangansuperoxyd durch Erwärmen von Manganchlorid mit wässriger unterchloriger Säure erhalten werden: man erwärme eine Lösung von Manganchlorid mit einer filtrirten Chlorkalklösung.



Das unter den Namen Braunstein und Pyrolusit im Handel vorkommende Mineral ist niemals reines Mangansuperoxyd, dasselbe ist vielmehr stets mehr oder minder von Verunreinigungen (Gangart) begleitet, die namentlich aus Silicaten, Thonerde und Eisen bestehen. Der Mangansuperoxydgehalt der natürlichen Braunsteinsorten schwankt zwischen 30 und 90%. Zur pharmaceutischen Verwendung gelangt meist ein etwa 60%iges Product. — Der Werth eines Braunsteins ist abhängig von seinem Gehalt an Mangansuperoxyd. Derselbe wird am einfachsten in der Weise bestimmt, dass man eine abgewogene Menge Braunstein mit einem Ueberschuss von starker Salzsäure übergießt und das beim Erwärmen sich bildende Chlor in Jodkaliumlösung leitet. Durch Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmenge mittels Natriumthiosulfatlösung findet man leicht den gesuchten Gehalt an Mangansuperoxyd (Fig. 25).



Es entsprechen also 2 Atome Jod = 1 Mol.  $\text{MnO}_2$ .

Die Hauptanwendung findet der Braunstein, abgesehen von seiner Benutzung als Ausgangsmaterial für Manganverbindungen, zur Darstellung von Chlor und Sauerstoff.

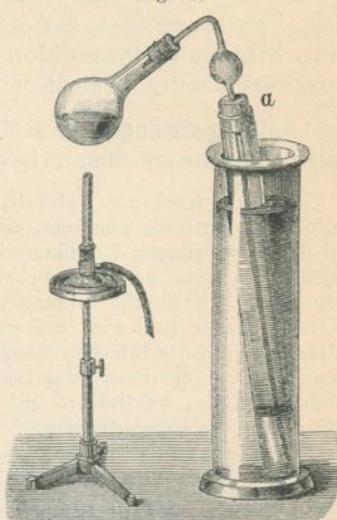
Zur Bereitung von Chlor ist derselbe stets in Form haselnuss-grosser Stücke zu verwenden, da das Pulver mit Salzsäure eine stürmische, schwer zu regulirende Chlorentwicklung giebt.

Um Sauerstoff zu bereiten, erhitzt man gewöhnlich eine Mischung von Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$  mit gepulvertem Braunstein. Ein solches Gemisch giebt eine sehr ruhige Sauerstoffentwicklung.

Man hat sich aber vorher auf das Sorgfältigste zu überzeugen, dass das vorliegende Präparat auch wirklich Braunstein ist und keine Schwefelverbindungen (Schwefelantimon) oder Kohle enthält. — Zu diesem Zwecke übergiesst man 2 g des Braunsteins und 5 g Oxalsäure mit einer Mischung von 5 ccm conc. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser und digerirt die Mischung erst mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Es darf kein schwarzer Rückstand hinterbleiben.

— Nicht selten nämlich wird der Braunstein mit Schwefelantimon (Stibium sulfuratum nigrum) verwechselt, wodurch sich schon die traurigsten Unglücksfälle ereigneten, die sich leider immer wiederholen. Aeusserlich kann man eine grobe Verwechslung beider Präparate schon daran erkennen, dass der gepulverte Braunstein ein mattes grauschwarzes Pulver darstellt, während das gepulverte Schwefelantimon ein bläulich schwarzes, krystallinisch glänzendes Pulver bildet. Ersteres giebt einen grauschwarzen, letzteres einen blaugrauen Strich.

Fig. 25.



### Mangansäure und Uebermangansäure.

Die Säuren des Mangans sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man gut characterisirte Salze derselben, welche Manganate, bezw. Permanganate genannt werden. Man erhält dieselben durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit ätzenden Alkalien an der Luft, am besten unter Zusatz von Oxydationsmitteln wie Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$  oder Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$ . Es bilden sich zunächst die durch ihre grüne Färbung ausgezeichneten Manganate, welche in wässriger Lösung schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft in Permanganate übergehen. Die wichtigsten Salze beider Säuren sind die Kaliumsalze.

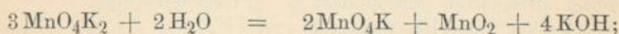
Kaliummanganat,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , mangansaures Kalium, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Aetzkali an der

Luft, am besten unter Zusatz von Kaliumchlorat oder Salpeter. Die erhaltene graugrüne Schmelze löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe; aus der alkalischen wässrigen Lösung krystallisirt unter der Luftpumpe das Kaliummanganat in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender rhombischer Prismen heraus. In Wasser löst sich dasselbe bei Gegenwart von Aetzkali oder Aetznatron unverändert auf, durch reines Wasser aber wird es unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd in Kaliumpermanganat übergeführt. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv violette Färbung an. Dieser leichte Farbenwechsel hat dem Kaliummanganat den Namen des mineralischen Chamäleon eingetragen; indessen versteht man gegenwärtig unter Chamäleon mehr das Kaliumpermanganat.

**Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , übermangansaures Kalium, *Kalium permanganicum*, mineralisches Chamäleon.**

100 Th. trockenes Aetzkali, 80 Th. Braunstein und 70 Th. chloresaures Kalium werden innig gemischt, mit 25 Th. Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und unter bisweiligem Umrühren in einem hessischen Tiegel so lange schwach geglüht, bis eine gezogene Probe sich in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst, d. h. bis die Bildung von Kaliummanganat von sich gegangen ist. — Der glühende Brei wird auf eine Eisenplatte ausgegossen, noch warm gepulvert und mit der 15fachen Menge oder so viel kochendem destillirtem Wasser behandelt, bis die Farbe der Lösung in Violett übergeht. Man filtrirt nun durch Glaswolle, neutralisirt mit Salpetersäure und bringt die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation.

Die Umwandlung des Kaliummanganates in Kaliumpermanganat durch blosses Wasser geht nach folgender Gleichung vor sich:



sie wird beschleunigt durch Neutralisation der Manganatlösung mittelst Salpetersäure und durch Einblasen eines Luft- oder Kohlen-säurestromes in die Kaliummanganatlösung.

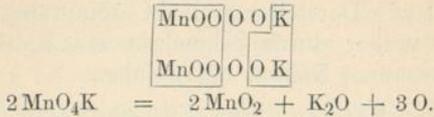
Frisch bereitet bildet das Kaliumpermanganat fast schwarze, rhombische Krystalle mit grünlichem Reflex. Nach längerer Aufbewahrung nehmen dieselben, ohne sich sonst zu ändern, eine mehr stahlblaue Farbe an. In 20,5 Th. Wasser löslich, giebt es eine blauröthliche Flüssigkeit, welche durch Reductionsmittel bezw. leicht oxydirbare Körper, z. B. Ferrosalze, Schwefligsäure, Oxalsäure, Weingeist u. a. reducirt wird. In neutraler Flüssigkeit erfolgt dabei Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat,  $\text{MnO}_3\text{H}_2$ , bei Gegenwart genügender Mengen von Säure resultirt eine klare farblose Mangano-salzlösung.

**Prüfung.** 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm destillirtem Wasser gekocht, sollen ein farbloses Filtrat geben, welches durch Silbernitrat sowohl wie durch Baryumnitrat nur opalisirend getrübt werden darf (Chlor und Schwefelsäure). Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser allmählig Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so darf eine

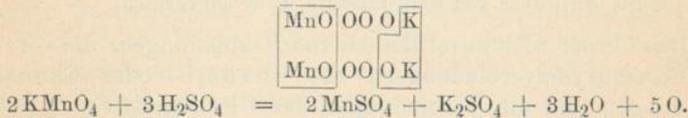
Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen (Salpetersäure). Dieselbe könnte vorhanden sein, wenn bei der Bereitung Salpeter oder Salpetersäure benutzt worden war.

Das Kaliumpermanganat verdankt seine Anwendung in der Medicin, Chemie und Technik dem Umstande, dass es an leicht oxydirbare Körper Sauerstoff abgibt, also oxydirend wirkt. Das Oxydationsvermögen ist verschieden stark, je nachdem eine saure oder alkalische Lösung zur Anwendung gelangt:

In neutraler oder alkalischer Lösung geben 2 Mol. Kaliumpermanganat 3 Atome Sauerstoff ab, zugleich findet Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt.



In saurer Lösung (schwefelsaurer) dagegen geben 2 Mol. Kaliumpermanganat unter Bildung von Manganoxydul 5 Atome Sauerstoff ab.



Diese Thatsachen hat man sich fest einzuprägen, um die Verwendung des Kaliumpermanganates zur volumetrischen Analyse verstehen zu können (s. Maassanalyse).

Wegen der leichten Abgabe von Sauerstoff gehört das Kaliumpermanganat zu denjenigen Präparaten, bei deren Gebrauch Vorsicht geboten ist. Werden leicht oxydirbare organische Körper, z. B. Alkohol, Aldehyd, Glycerin u. a., mit demselben in Substanz zusammengebracht, so steigert sich die Reaction zuweilen bis zur Entzündung.

Ueberhaupt können durch Zusammenreiben von trockenem Kaliumpermanganat mit trockenen organischen Körpern oder Jod, Brom, Schwefel, Schwefelverbindungen, leicht heftige Explosionen erfolgen; das Kaliumpermanganat verhält sich wegen seines hohen Gehaltes an leicht abspaltbarem Sauerstoff etwa wie Kaliumchlorat (s. S. 60). Die wässrige Lösung des Kaliumpermanganates zersetzt sich sehr leicht, namentlich durch Einfluss des Sonnenlichtes unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Man kann ihr Verderben aber für sehr lange Zeit verhüten durch einen Zusatz von etwas Aetzkali; selbstverständlich ist dieser jedoch nur für Lösungen, die analytischen oder technischen Zwecken dienen, gestattet.

In Substanz sowohl, wie in wässriger Lösung ist das Kaliumpermanganat stets vor dem Licht geschützt, in mit Glasstopfen versehenen Flaschen aufzubewahren.

### Reactionen.

Alle Manganverbindungen geben, mit Soda und Salpeter geschmolzen, eine grüne, mangansaure Salze enthaltende Schmelze. —

Durch Zusatz von Schwefelammonium zu den Mangansalzen entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag von Manganosulfid  $MnS$ , der in allen Säuren, auch in Essigsäure, löslich ist.

### Chrom.

*Chromum.* Cr = 52,4.

Das Chrom kommt in der Natur namentlich als Chromeisenstein  $Cr_2O_4Fe$ , in geringeren Mengen als Rothbleierz  $CrO_4Pb$  vor. Der Chromeisenstein, welchen man als eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul  $Cr_2O_3 \cdot FeO$  betrachten kann, dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chrompräparate. Zu diesem Zwecke wird er vorher durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Salpeter in chromsaures Kalium übergeführt.

Das metallische Chrom kann durch sehr starkes Glühen von Chromoxyd mit Kohle erhalten werden. Es ist eine grauweiße, spröde, sehr schwer schmelzbare Masse von grosser Härte (ritz Glas), löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure nicht angegriffen.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen, die Chromo- oder Chromoxydulverbindungen, die Chromi- oder Chromoxydverbindungen und die Verbindungen der Chromsäure. Sie lassen sich sämtlich von nachstehenden Sauerstoffverbindungen ableiten:

$Cr_2O_2$	$Cr_2O_3$	$CrO_3$
Chromoxyd oder Chromoxydul.	Chromioxyd oder Chromoxyd.	Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid.

Der Einfachheit halber sollen auch hier, wo es angeht, die halbirtten Formeln beibehalten werden.

Die Chromverbindungen sind sämtlich unbeständige Körper, welche leicht in die entsprechenden Chromverbindungen übergehen. Da sie ausserdem bisher practische Wichtigkeit noch nicht erlangt haben, so sollen sie hier unberücksichtigt bleiben. Wichtiger sind die

### Chromi- oder Chromoxydverbindungen.

Dieselben können sämtlich aus den Chromsäureverbindungen durch reducirende Agentien, z. B. Alkohol, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. erhalten werden.

Chromichlorid,  $CrCl_3$ , wird durch Glühen eines Gemenges von Chromioxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt, so dargestellt, in glänzenden, violetten, wasserfreien Blättchen. — Löst

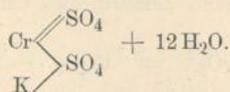
man dagegen Chromhydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in starker Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung grüne Krystalle der Zusammensetzung  $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus. Es existirt daher das Chromchlorid in zwei Modificationen, der violetten und der grünen.

Chromhydroxyd,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , Chromoxydhydrat, wird aus Lösungen von Chromoxydsalzen durch Alkalien als graublauer Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in starken Säuren unter Bildung der bezüglichen Chromisalze. In kalter Kali- oder Natronlauge löst es sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich jedoch wieder Chromhydroxyd aus. Beim Glühen geht es in Chromoxyd über.

Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chromoxyd, *Chromum oxydatum*, wird durch Erhitzen von Chromhydroxyd als amorphes grünes Pulver erhalten. Wenn es stark geglüht wurde, so ist es in Säuren nahezu unlöslich. — Mit Silicaten oder Boraten zusammengeschmolzen, bildet es grüne Glasflüsse; aus diesem Grunde dient es zur Fabrikation grünen Glases und findet es Verwendung in der Glas- und Porzellanmalerei. In neuerer Zeit wird ein besonders schönes grünes Chromoxyd unter dem Namen *Guignet's Grün* als Ersatz des gesetzlich verbotenen Schweinfurter Grüns als Malerfarbe, und namentlich zum Zeug- und Tapetendruck benutzt.

Chromisulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in violett-blauen Octaëdern mit  $12\text{H}_2\text{O}$ , die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die wässrige Lösung, so geht ihre violette Farbe in Grün über, und beim Verdunsten erhält man eine amorphe grüne Masse. Nach längerem Stehen geht jedoch die Farbe der grünen wässrigen Lösung wieder in Violett über. Es existirt daher auch das Chromisulfat in zwei verschiedenen Modificationen.

Löst man berechnete Mengen Chromisulfat und Kaliumsulfat in Wasser und lässt krystallisiren, so erhält man tief dunkel-violette Krystalle von *Chromalaun*  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Die Constitution dieser Verbindung lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken (s. Alaun, S. 237):



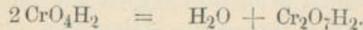
Der Chromalaun löst sich bei  $15^\circ\text{C}$ . in 7 Th. Wasser auf. Bei  $75^\circ\text{C}$ . wird die Lösung grün, nimmt aber beim Erkalten allmählig wieder violette Färbung an. Er dient als Mordant (Beize) in der Färberei, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi,

und wird endlich in grossem Maassstabe in Verbindung mit Blauholzabkochungen zur Bereitung der billigen blauviolettten Schreib tinten verwendet.

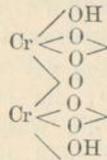
Alle Chromoxydverbindungen können durch Oxydationsmittel, z. B. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, in Chromsäureverbindungen übergeführt werden.

### Säuren des Chroms.

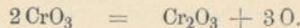
Die dem Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd  $\text{CrO}_3$  entsprechende Chromsäure  $\text{CrO}_4\text{H}_2$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennen wir gut characterisirte Salze, welche sich von ihr ableiten. Ausserdem giebt es noch Salze der gleichfalls in freiem Zustande nicht bekannten Dichromsäure oder Pyrochromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , welche man sich theoretisch durch Zusammentreten von 2 Mol. Chromsäure unter Abspaltung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entstanden denken kann.



Ihre Constitution lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$ , Chromsäureanhydrid, *Acidum chromicum*, Chromsäure, wird durch Versetzen einer gesättigten Kaliumdichromatlösung mit dem anderthalbfachen Volumen conc. Schwefelsäure erhalten. Nach dem Erkalten der Mischung krystallisirt das Chromtrioxyd in Form dunkelbraunrother Nadeln aus, welche mit conc. Salpetersäure gewaschen und durch Absaugen auf porösen Thonplatten möglichst schnell getrocknet werden. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen reagiren stark sauer. Beim Erhitzen zerfällt das Chromtrioxyd in Sauerstoff und Chromoxyd



Reines Chromsäureanhydrid ist nicht hygroscopisch; wenn es dagegen Schwefelsäure enthält, ist es an der Luft sehr leicht zerfliesslich. Die sehr stark ätzenden Eigenschaften dieses Körpers, welche seine Verwendung in der Medicin bedingen, machen in seiner Handhabung grösste Vorsicht zur Pflicht. Die durch denselben er-

zeugten Aetzwunden sind sehr schmerzhaft und heilen nur schwierig. Die Aetzwirkung der Chromsäure beruht darauf, dass diese sich mit Eiweiss verbindet.

Kaliumchromat,  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , *Kalium chromicum neutrale* oder *flavum*, gelbes Kaliumchromat. Zur Darstellung wird eine Kaliumdichromatlösung mit so viel Kaliumcarbonat oder Aetzkali versetzt, dass die Lösung eine citronengelbe Farbe annimmt. Beim Verdunsten hinterbleiben undurchsichtige, gelbe, rhombische Krystalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Dieselben sind in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch; durch Zusatz von Säuren nimmt sie rothe Färbung an in Folge von Bildung des dichromsauren Salzes. — In der Analyse dient das neutrale Kaliumchromat als Indicator bei der Silbertitrirung; in der Technik ist es durch das an Chromsäure reichere und besser krystallisirende Kaliumdichromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  fast vollständig verdrängt.

Natriumchromat,  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$ , chromsaures Natrium, wird dem Kaliumchromat analog dargestellt. Es krystallisirt mit  $10\text{H}_2\text{O}$ , ist sehr zerfliesslich und leicht löslich; da es aus diesem Grunde nur schwer rein zu gewinnen ist, findet es nur ausnahmsweise Verwendung.

Silberchromat,  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , entsteht durch Umsetzen von Silbernitrat mit neutralem Kaliumchromat als rother Niederschlag, der in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löslich ist. Auf der Erzeugung dieser rothen Verbindung beruht die Anwendung des Kaliumchromates als Indicator bei der Silbertitrirung (siehe Maassanalyse).

Bleichromat,  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , chromsaures Blei, *Plumbum chromicum*, entsteht durch Umsetzung löslicher Bleisalze mit chromsauren Salzen als schön gelber Niederschlag.

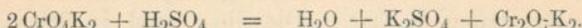


In Säuren, auch Salpetersäure, ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natron- oder Kalilauge. Unter dem Namen „Chromgelb“ findet es als Malerfarbe und in der Zündholzindustrie ausgedehnte Verwendung.

Baryumchromat,  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ , chromsaures Baryum, wird durch Fällen von löslichen Barytsalzen mit chromsauren Salzen erhalten. Es ist ein hellgelber, in stark verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslicher Niederschlag. Wird durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Baryumsulfat, bezw. Baryumchlorid oder Baryumnitrat. Technische Verwendung findet das Baryumchromat namentlich in der Zündholzindustrie.

Kaliumdichromat,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , Kaliumbichromat, pyrochromsaures Kalium, *Kalium dichromicum*, saures (rothes) chromsaures Kalium.

Zur Darstellung wird eine Mischung von feingepulvertem Chromeisenstein mit Salpeter und Potasche längere Zeit bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze, welche unlösliches Eisenoxyd und leicht lösliches Kaliumchromat enthält, wird ausgelaugt und die gelbe Lösung mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt.

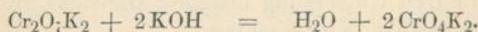


Durch den Säurezusatz geht die Farbe der gelben Lösung in Roth über, und beim Eindampfen werden rothe Krystalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhalten.

Das Kaliumdichromat bildet tief gelbrothe Krystalle, die beim Erhitzen, ohne sich zu zersetzen, zu einer gelben Masse zusammenschmelzen. Es ist in 10 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer und nimmt, wenn sie mit Salzsäure angesäuert wurde, beim Erwärmen mit einem gleichen Volumen Alkohol eine dunkelgrüne Farbe an (Reduction zu Chromchlorid). Leitet man in die wässrige Lösung des Salzes Schwefelwasserstoff, so wird dieser zu Schwefelsäure oxydirt, die Chromsäure aber zu Chromoxyd reducirt, und man erhält Chromalaun.

Das Kaliumdichromat wurde früher als das saure Salz der Chromsäure angesehen und daher saures chromsaures Kalium genannt. Gegenwärtig aber wird es, trotz seiner sauren Reaction, als das neutrale Salz der Dichromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$  betrachtet, da es keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff mehr besitzt.

Durch Einwirkung von Alkalien wird es wieder in neutrales Chromat übergeführt.



Die Reactionen dieses Salzes sind im Allgemeinen dieselben wie die des neutralen Kaliumchromates.

Seiner stark ätzenden Eigenschaften wegen hat es seinen Platz unter den Separanden gefunden.

Technisch wird das Kaliumdichromat verwendet zur Füllung von sog. gesundheitsunschädlichen galvanischen Elementen, ferner wird es in ausgedehntem Maassstabe benutzt bei der Zeugdruckerei und Färberei, bei der Theerfarbenfabrikation und bei der Darstellung von vielen chemischen Producten. In allen Fällen wird es in Anwendung gezogen wegen seiner Eigenschaft, in saurer Lösung oxydirend zu wirken. Setzt man es einer Lösung von Leim zu, so wird dieser in Wasser unlöslich, wenn er nach dem Trocknen dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. (Leimen von Pergamentpapier, Gelatinedruckverfahren.)

**Prüfung.** Die mit Salpetersäure stark angesäuerte wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch darf die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung durch Ammoniumoxalat getrübt werden (Calciumsalze).

Alle Chromsäureverbindungen können in saurer Lösung durch Reduktionsmittel (z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, Alkohol) in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt werden.

#### Reactionen auf Chromoxydverbindungen.

Durch Ammoniak wird ein graugrüner Niederschlag von Chromhydroxyd erzeugt. — Beim Schmelzen mit Soda und Salpeter werden sie in chromsaure Salze übergeführt; die Schmelze ist gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der letzteren mit Essigsäure bringt Bleiacetat einen gelben Niederschlag hervor.

#### Reactionen auf Chromsäureverbindungen.

Silberrnitrat erzeugt in neutralen Lösungen rothes Silberchromat  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ , das in concentrirter Salpetersäure und auch in Ammoniak löslich ist.

Bleinitrat giebt gelben Niederschlag von Bleichromat  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , der in Salpetersäure und Essigsäure unlöslich, in ätzenden Alkalien löslich ist.

Baryumchlorid bewirkt Bildung von gelbem unlöslichem Baryumchromat  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ .

Durch Reduktionsmittel werden alle Verbindungen der Chromsäure in sauren Lösungen in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt und geben dann auch deren Reactionen.

### Kobalt.

*Cobaltum.* Co = 58,6.

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt  $\text{CoAs}_2$  und als Kobaltglanz  $\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$  meist von Nickel begleitet.

Das metallische Kobalt, *Cobaltum*, wird durch Reduction des Kobaltoxyduls mit Kohle oder im Wasserstoffströme erhalten. Es ist fast silberweiss, mit einem Stich ins Röthliche, und besitzt grossen Glanz und ausserordentliche Härte. Sein spec. Gewicht ist etwa 8,5. Es wird von Magneten angezogen, aber schwächer als Eisen. Gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ist es

ziemlich beständig, nur von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Kobaltoxydul gelöst.

Die beständigen und wichtigsten Salze des Kobalts leiten sich von dem Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul  $\text{CoO}$  her; sie werden Kobalto- oder Kobaltoxydulsalze genannt und sind in wasserhaltigem Zustande durchweg pflirsichroth, in wasserfreiem Zustande blau gefärbt. Die den Eisenoxydsalzen entsprechenden Kobaltsalze leiten sich vom Kobaltioxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ab, sind aber weniger gut bekannt.

Kobaltochlorid,  $\text{CoCl}_2$ , Kobaltchlorür, wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und krystallisirt mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in pflirsichrothen Prismen. In wasserfreiem Zustande ist es blau. Lösungen dieses Salzes finden gelegentlich als sympathetische Tinten Verwendung. Schreibt man nämlich mit einer dünnen Auflösung des Kobaltochlorides auf Papier, so sind die Schriftzüge fast unsichtbar, durch blosses Erwärmen aber treten sie in blauer Farbe hervor und verschwinden allmählig wieder unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit. — Die aus Frankreich importirten sog. Barometerblumen bezw. Wetterbilder waren gleichfalls mit diesem Salze imprägnirt. In trockener Luft nahmen sie blaue Färbung an, die bei zunehmender Feuchtigkeit wieder in Blassrosa übergang.

Kobaltohydroxyd,  $\text{Co(OH)}_2$ , Kobaltoxydulhydrat, wird aus Kobaltsalzlösungen durch ätzende Alkalien als rother, an der Luft sich bald bräunender Niederschlag erhalten. In Säuren ist es leicht löslich.

Kobaltoxyd,  $\text{CoO}$ , Kobaltoxydul, wird durch Glühen von Kobaltohydroxyd bei Luftabschluss als ein grünliches Pulver erhalten. Es hat die werthvolle Eigenschaft, Glasflüsse schön blau zu färben, und findet aus diesem Grunde ausgedehnte Verwendung als blaue Schmelzfarbe für Glas und Porzellan. Die in der Analyse zur Beobachtung der Flammenfärbungen gebrauchten Kobaltgläser verdanken ihre blaue Färbung gleichfalls dem Kobaltoxyd.

Kobaltonitrat,  $\text{Co(NO}_3)_2$ , salpetersaures Kobaltoxydul, *Cobaltum nitricum oxydulatum* ist das am meisten gebrauchte Kobaltsalz. Es wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in verdünnter Salpetersäure erhalten und krystallisirt aus Wasser mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in pflirsichrothen Prismen. Es wird gleichfalls zu sympathetischen Tinten und namentlich in der Löthrohranalyse benutzt (s. diese).

Kobaltosulfid,  $\text{CoS}$ , fällt als schwarzes Pulver durch Versetzen von Kobaltsalzlösungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium) aus und ist in allen conc. Mineralsäuren leicht löslich.

Zur Oxydreihe gehört das:

Kobaltinitrit-Kaliumnitrit,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium. Dasselbe scheidet sich als gelbes, specifisch schweres Krystallpulver ab, wenn man zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltsalzlösung eine conc. Kaliumnitritlösung zusetzt. Es wird alsdann das Kobaltsalz zunächst oxydirt, in Kobaltinitrit übergeführt, welches sich mit dem Kaliumnitrit zum obigen Doppelsalz verbindet. Dient zur analytischen Unterscheidung des Kobalts vom Nickel.

#### Reactionen auf Kobaltverbindungen.

Durch Kaliumhydrat wird aus den Salzlösungen blaues, bald grünlich werdendes Kobaltohydroxyd  $\text{Co}(\text{OH})_2$  gefällt, welches in Ammoniak löslich ist. — Kaliumnitrit fällt aus essigsäuren Lösungen gelbes salpetrigsaures Kobaltoxydkalium  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Die Phosphorsalzperle wird von allen Kobaltverbindungen intensiv blau gefärbt. — Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag von Kobaltosulfid  $\text{CoS}$  hervor, der nur in conc. Mineralsäuren löslich ist.

#### Nickel.

*Niccolum.* Ni = 58,6.

In gediegenem Zustande findet es sich nur in Meteorsteinen, in Verbindung mit anderen Elementen kommt es vor, und zwar immer von Kobalt begleitet, im Kupfernickel  $\text{NiAs}$  und im Nickelglanz  $\text{NiS}_2 \cdot \text{NiAs}_2$ . — Fundorte der Nickelerze sind namentlich: der Harz, das Erzgebirge, Thüringen, Steiermark und Schweden.

Die metallurgische Abscheidung des Nickelmetalles ist ein sehr complicirter Process, dessen Erläuterung hier zu weit führen würde. In reinem Zustande erhält man es durch starkes Glühen von Nickeloxalat im Wasserstoffstrom.

Das Nickel ist ein grauweisses Metall und besitzt magnetische Eigenschaften, aber in schwächerem Maasse als das Eisen. Sein spec. Gewicht schwankt je nach der Bearbeitung zwischen 8,8 und 9,1. Im Handel kommt es in würfelförmigen Stücken vor, die stets geringe Mengen von Kupfer, Eisen, Wismuth enthalten. — An der Luft bleibt es unverändert und dieser Umstand, sowie die hohe Politurfähigkeit des Nickels haben die ausgedehnte technische Verwendung desselben veranlasst. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht dagegen löst es sich in Salpetersäure.

Geschmolzenes Nickel ist brüchig und nicht dehnbar. Durch einen Zusatz von  $\frac{1}{8}\%$  Magnesium wird dieser Uebelstand beseitigt und man erhält ein walzbares und schiedbares Metall, welches sich sogar mit Eisen zusammenschweißen lässt. — In grossem Maassstabe werden gegenwärtig nickelplattirte Eisenbleche in der Weise dargestellt, dass Blöcke von Stahl oder Eisen auf einer Seite oder beiderseitig mit dicken Nickelblechen zusammengeschweisst

und dann noch glühend ausgewalzt werden. Vermöge seiner Dehnbarkeit wird das Nickel selbst auf den feinsten Blechen als gleichmässiger, mechanisch nicht zu trennender Ueberzug über das Eisen vertheilt.

Die bedeutendste Verwendung findet das Nickel als Münzmetall. Die deutschen Reichsmünzen bestehen aus einer Legirung von 25% Nickel und 75% Kupfer. Der hohe Werth des Nickels, sowie der Umstand, dass die Herstellung geeigneter Legirungen grosse Erfahrung erfordert, dass ferner zum Prägen der Nickelmünzen sehr starke Maschinen nöthig sind, lassen es zu diesem Zwecke besonders geeignet erscheinen, indem dadurch eine gewisse Garantie gegen Falschmünzerei geboten wird.

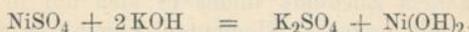
Zur Vernickelung auf galvanischem Wege dient ein Bad von Cyannickel-Cyankalium.

### Verbindungen des Nickels.

Das Nickel giebt zwei Verbindungen mit Sauerstoff: NiO Niccolooxyd (Nickeloxydul) und Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Niccolioxyd (Nickeloxyd). Die Salze leiten sich jedoch sämmtlich von dem Niccolooxyd NiO ab.

Niccolooxyd, NiO, wird als graugrünes, in Säuren leicht lösliches Pulver durch Erhitzen von Niccolocarbonat erhalten. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome kann es zu Metall reducirt werden.

Niccolhydroxyd, Ni(OH)<sub>2</sub>, wird als apfelgrüner Niederschlag durch Alkalien aus Nickelsalzlösungen gefällt.



Es ist in Ammoniak leicht löslich; beim Erhitzen spaltet es sich in H<sub>2</sub>O und NiO.

Niccolochlorid, NiCl<sub>2</sub>, wird durch Auflösen von Nickel in Königswasser erhalten. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O in Form grüner monokliner Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. In wasserfreiem Zustande ist das Salz gelblich.

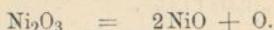
Niccolosulfat, NiSO<sub>4</sub>, wird durch Auflösen von Niccolooxyd in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O in grünen rhombischen Prismen und ist mit Magnesiumsulfat und Zinksulfat isomorph.

Nicconitrat, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, entsteht durch Lösen von Nickel oder Niccolooxyd in Salpetersäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O in smaragdgrünen, leicht löslichen und zerfliesslichen Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen geht es in Niccolioxyd Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über, welches durch stärkeres Glühen in Sauerstoff und Niccolooxyd zerfällt.

Niccolosulfid, NiS, Schwefelnickel, wird durch Schwefelammonium aus Nickelsalzlösungen in Form eines schwarzen Nieder-

schlags gefällt, der in conc. Mineralsäuren leicht löslich ist. In gelbem Schwefelammonium lösen sich gleichfalls geringe Mengen dieser Verbindung auf und ertheilen der Lösung eine braune Färbung.

Niccolioxyd,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Niccolonitrat als schwarzes Pulver, welches bei stärkerem Glühen unter Sauerstoffabgabe in Niccolooxyd übergeht.



Salze, welche sich von diesem Oxyd ableiten liessen, sind nicht bekannt. Beim Behandeln mit Säuren entstehen vielmehr unter Freiwerden von Sauerstoff stets Salze der Niccolo- oder Oxydulreihe, z. B.



#### Reactionen auf Nickelverbindungen.

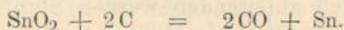
Kaliumhydrat bringt in Nickelsalzlösungen einen apfelgrünen Niederschlag von Niccolohydroxyd  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  hervor, der in Ammoniak leicht löslich ist. Schwefelammonium fällt schwarzes, in Essigsäure unlösliches Niccolosulfid  $\text{NiS}$ . Die Phosphorsalzerle wird gelb gefärbt, die Färbung ist auch nach dem Erkalten beständig.

#### Zinn.

*Stannum.* Sn = 117,8.

Das Zinn kommt in der Natur hauptsächlich als Zinnstein  $\text{SnO}_2$  vor; Hauptfundorte sind in Europa das Erzgebirge und Cornwallis, ausserhalb Europa's Malacca, Banca und Biliton.

Zinnreiche Erze können direct verhüttet werden, zinnarme werden zunächst gemahlen und geschlämmt. Bei dieser letzten Operation gelingt es, das Zinndioxyd auf Grund seines spec. Gewichtes von anderen Oxyden zum grössten Theile zu trennen. Das auf diese Weise angereicherte Erz wird, um Eisen, Kupfer und Wismuth der Hauptsache nach zu entfernen, mit Salzsäure ausgezogen und schliesslich unter Zusatz von Kohle in der Hitze reducirt.



Das erhaltene rohe oder Werk-Zinn ist stets noch mit anderen Metallen verunreinigt und wird, um es von diesen zu trennen, langsam zum Schmelzen gebracht. Das leicht schmelzbare Zinn fliesst ab, während eine schwer schmelzbare, die verunreinigenden Metalle (Kupfer, Eisen, Arsen) enthaltende Legirung zurückbleibt.

Das reinste im Handel vorkommende Zinn ist das von Banca und Malacca.

Das Zinn ist von fast silberweisser Farbe, mit einem Stich ins Bläuliche, und besitzt starken Metallglanz. Es hat ein krystallinisches Gefüge; das beim Biegen eines nicht gehämmerten (d. i. gegossenen) Zinnstabes entstehende, Zinngeschrei genannte Geräusch rührt davon her, dass die einzelnen Krystalle sich an einander reiben. Das krystallinische Gefüge lässt sich auch sehr schön durch Anätzen mit Säuren (Salzsäure) zeigen; ein so behandeltes Zinn heisst „moirirt“.

Das Zinn hat das spec. Gewicht = 7,3 und ist nächst dem Blei das weichste unter den Schwermetallen. Es ist ausserdem leicht schmelzbar (bei 228 °) und lässt sich zu dünnen Blättchen auswalzen (Zinnfolie oder Stanniol).

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert und ist auch gegen chemische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig. Dieser Umstand bedingt seine Anwendung zum Verzinnen von kupfernen und eisernen Kochgefässen, ferner zum Verzinnen von Eisenblech und Draht, aus dem gleichen Grunde dient das Stanniol zum Verpacken einer grossen Anzahl von Consumartikeln, z. B. Chokolade, Thee, Tabak, Käse u. a. Ausserdem wird die Zinnfolie noch in ausgedehntem Maassstabe in Verbindung mit Quecksilber als Spiegelbelag benutzt.

Verzinnungen dürfen nicht mehr als 1% Blei enthalten, ebenso darf Stanniol, welches zum Verpacken von Nahrungs- und Genussmitteln dient, nicht mehr als 1% Blei enthalten.

Ess-, Trink- und Kochgeschirre dürfen nicht aus Legirungen hergestellt oder damit gelöthet sein, welche in 100 Th. mehr als 10 Th. Blei enthalten. Reichsgesetz vom 25. Juni 1887.

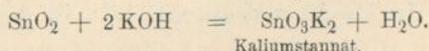
An der Luft erhitzt, verbrennt das Zinn zu Stannioxyd  $\text{SnO}_2$ , in Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung zu Stannochlorid  $\text{SnCl}_2$



#### Verbindungen des Zinns.

Das Zinn giebt mit Sauerstoff zwei Verbindungen:  $\text{SnO}$  Stannooxyd oder Zinnoxidul und  $\text{SnO}_2$  Stannioxyd oder Zinnoxid. Beide Verbindungen bilden mit Säuren Salze. Die vom Stannooxyd  $\text{SnO}$  sich ableitenden werden Stanno- oder Zinnoxidulsalze genannt, die vom Stannioxyd derivirenden heissen Stanni- oder Zinnoxidsalze.

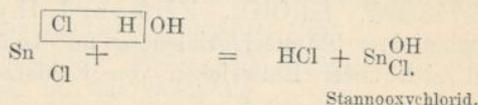
Das Stannioxyd  $\text{SnO}_2$  verbindet sich ausserdem noch mit ätzenden Alkalien zu salzartigen Verbindungen, es verhält sich diesen gegenüber also wie ein Säureanhydrid (etwa wie  $\text{CO}_2$ )



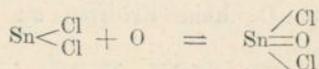
Aus diesem Grunde pflegt man das Stannioxyd  $\text{SnO}_2$  auch als Zinnsäureanhydrid zu bezeichnen; die von demselben sich ableitenden Salze heissen Stannate.

### Stanno- oder Zinnoxydulverbindungen.

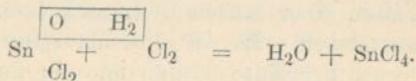
Stannochlorid,  $\text{SnCl}_2$ , *Stannum chloratum*, Zinnchlorür, wird durch Auflösen von metallischem Zinn in heisser conc. Salzsäure erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Nadeln oder grossen Krystallen, die an der Luft leicht zu einer weissgelben Salzmasse zerfliessen. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch Zusatz von viel Wasser aber wird es ähnlich wie die entsprechenden Wismuth- und Antimonverbindungen in unlösliches basisches Salz verwandelt



Das Stannochlorid absorbirt sowohl in fester Form wie in Lösung energisch Sauerstoff, indem es dabei in Stannioxychlorid  $\text{SnCl}_2\text{O}$  übergeht



Geht diese Reaction bei Anwesenheit von freier Salzsäure vor sich, so wird aus dem Stannioxychlorid Stannichlorid  $\text{SnCl}_4$  gebildet



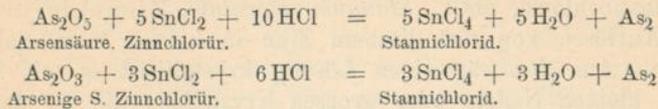
Aus diesem Grunde ist das Stannochlorid ein sehr wirksames und in der Analyse geschätztes Reductionsmittel. Es reducirt Säuren des Arsens zu metallischem Arsen, Mercurverbindungen zu Mercurverbindungen, ja bis zu metallischem Quecksilber, Silbersalze zu metallischem Silber, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, die höheren Oxyde des Mangans zu Manganoxydulverbindungen, Cupriverbindungen zu Cuproverbindungen u. s. w.

In der Technik findet es unter dem Namen Zinnsalz namentlich in der Färberei bedeutende Anwendung als Beizmittel, so z. B. zum Rothfärben mit Cochenille, ferner in der Türkischrothfärberei.

Wegen seiner Neigung, sich zu oxydiren, muss dieses Präparat in nicht zu grossen, sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

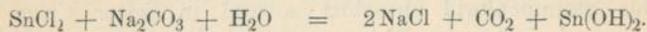
Die entsprechenden Brom- und Jodderivate  $\text{SnBr}_2$  und  $\text{SnJ}_2$  sind gleichfalls bekannt, entbehren aber für uns der Wichtigkeit.

*Solutio Stanni chlorati*, Zinnchlorürlösung (s. Arzneibuch S. 350), ist ein Brei von 5 Th. krystallisiertem Zinnchlorür und 1 Th. Salzsäure, welcher durch Einleiten von Salzsäuregas gesättigt, bezw. in Lösung gebracht wird. Spec. Gewicht 1,900. Dient als Reagens auf Arsenverbindungen, welche es zu braunem metallischem Arsen reducirt:



Stannoxyd,  $\text{SnO}$ , Zinnoxidul, entsteht beim Erhitzen des Stannohydroxydes im Kohlensäurestrom; es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Stannioxyd  $\text{SnO}_2$  verbrennt.

Stannohydroxyd,  $\text{Sn(OH)}_2$ , Zinnoxidulhydrat, entsteht durch Versetzen einer Stannochloridlösung mit kohlen-saurem Alkali und scheidet sich unter Entweichen von Kohlensäure als weisser Niederschlag ab.



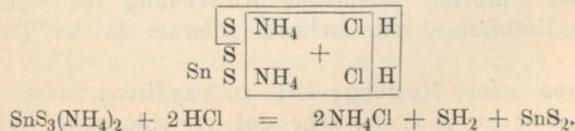
Durch Erhitzen bei Luftabschluss (oder im  $\text{CO}_2$ -Strom) geht es über in Stannoxyd  $\text{SnO}$ , beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Stannioxyd  $\text{SnO}_2$ .

In ätzenden Alkalien ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) ist es löslich, dagegen unlöslich in Ammoniak.

Stannosulfid,  $\text{SnS}$ , Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn, entsteht durch Fällen einer sauren Stannosalzlösung (Stannochlorid) durch Schwefelwasserstoff. Es ist ein amorpher brauner Niederschlag, der in conc. Salzsäure löslich ist. In farblosem Schwefelammonium ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ) und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  (s. S. 73), ist es unlöslich, es löst sich dagegen leicht auf in gelbem oder mehrfachem Schwefelammonium ( $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2$ ) unter Bildung des Ammoniumsalses der Sulfozinn-säure  $\text{SnS}_3(\text{NH}_4)_2$ .



Aus dieser Lösung wird aber durch verdünnte Säuren nicht mehr das braune Stannosulfid  $\text{SnS}$ , sondern das gelbe Stannisulfid  $\text{SnS}_2$  gefällt.



### Stanni- oder Zinnoxidverbindungen.

Stannichlorid,  $\text{SnCl}_4$ , Zinnchlorid, Zinntetrachlorid, wird durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf Stannochlorid erhalten. In wasserfreiem Zustande ist es eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit stark ätzenden Eigenschaften, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und dadurch schliesslich zu einer krystallinischen Masse, Zinnbutter genannt,  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  erstarrt. Mit einigen Metallchloriden (NaCl, KCl), auch mit Ammoniumchlorid, giebt das Stannichlorid gut krystallisirende Doppelsalze. Eins der wichtigsten ist das in der Färberei als Beizmittel viel gebrauchte Pinksalz  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , das durch Krystallisiren berechneter Mengen Stannichlorid und Ammoniumchlorid erhalten wird.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{SnJ}_4$  sind bekannt, aber für uns unwichtig.

Stannioxyd,  $\text{SnO}_2$ , Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid, *Stannum oxydatum*, *Cinis Jovis*, kommt in der Natur im Zinnstein vor. Künstlich wird es als amorphes weisses oder gelbliches Pulver durch Erhitzen von Zinn (daher der Name Zinnasche) oder durch Glühen der Zinnsäuren (s. diese) an der Luft erhalten. In Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich in heisser Kali- oder Natronlauge und wird beim Schmelzen mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd (KOH oder NaOH) in lösliche Salze (Stannate) verwandelt.

Das Stannioxyd selbst ist so gut wie unschmelzbar, es wird aber von Glasflüssen aufgenommen und macht dieselben undurchsichtig. Aus diesem Grunde dient es zur Darstellung von Milchglas und von Emailen. Das Email der gegenwärtig so beliebten emailirten eisernen Kochgeschirre enthält beispielsweise stets Stannioxyd. — Es findet ausserdem Verwendung als Schleif- und Polirmittel, z. B. zum Poliren von Marmor und Glas.

Das normale Hydrat des Stannioxydes, welchem die Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  zukommen würde, ist nicht bekannt, wohl aber kennt man ein inneres Anhydrid desselben von der Zusammensetzung  $\text{SnO}_3\text{H}_2$  und zwar in zwei Modificationen: als Zinnsäure und als Metazinnsäure.

Zinnsäuren,  $\text{SnO}_3\text{H}_2$ . a) Gewöhnliche Zinnsäure. Diese fällt beim Versetzen von Stannichloridlösung mit Ammoniak als weisser gallertartiger Niederschlag aus; in Wasser ist derselbe etwas löslich, leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure und auch in ätzenden

Alkalien (KOH, NaOH), mit welchen gut krystallisirende zinnsaure Salze oder Stannate entstehen.

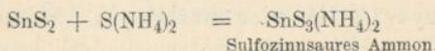
Beim Glühen zerfällt dieser Körper in Wasser und Stannioxyd.



b) Metazinnsäure entsteht aus der gewöhnlichen Zinnsäure, wenn dieselbe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, oder durch Behandeln von Zinn mit starker, heisser Salpetersäure. Sie stellt ein amorphes, weisses Pulver dar, welches in Wasser, sowie in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und auch von ätzenden Alkalien viel schwieriger gelöst wird als die gewöhnliche Zinnsäure. Die Salze der Metazinnsäure krystallisiren entweder schwierig oder gar nicht. Beim starken Glühen giebt sie gleichfalls Stannioxyd  $\text{SnO}_2$ .

Von den Salzen der Zinnsäuren ist das wichtigste das Natriumstannat oder Zinnsäurenatrium  $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches unter dem Namen Präparirsalz Verwendung als Beize in der Färberei findet.

Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ , Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, gelbes Schwefelzinn, wird durch Fällen einer sauren Stannisalzlösung (Pinksalz) mit Schwefelwasserstoff als amorphes gelbes Pulver erhalten, welches in starker Salzsäure löslich ist. Von dem braunen Stannosulfid  $\text{SnS}$  unterscheidet es sich dadurch, dass es sowohl in einfachen als auch in mehrfachen Schwefelalkalien unter Bildung von zinnsulfosauren Salzen löslich ist.



Ausser dieser amorphen Modification ist noch krystallisirtes Stannisulfid unter dem Namen Musivgold (*Aurum musicum*) bekannt. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen eines gepulverten Amalgams aus 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber mit 7 Th. Schwefel und 3–6 Th. Chlorammonium in einem Sublimirkolben. Zunächst entweicht Chlorammonium, alsdann sublimirt Mercurisulfid (Zinnober) und auf dem Boden bleibt das Musivgold zurück. Dasselbe bildet glänzende Schuppen von goldartigem Aussehen. Von der amorphen Modification unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und in Salzsäure, verhält sich im Uebrigen chemisch dem ersteren analog. Früher wurde es vielfach zur „unechten Vergoldung“ von Holz etc. benutzt, gegenwärtig ist es durch die Bronzepulver fast vollständig verdrängt.

## Reactionen auf Zinnverbindungen.

Alle Zinnverbindungen geben bei der Reduction vor dem Löthrohr auf Kohle ein weisses, leicht dehnbares Metallkorn. — In der Oxydationsflamme geben sie einen weissen, nicht flüchtigen Beschlag ( $\text{SnO}_2$ ).

Die Stannoverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als braunes Stannosulfid  $\text{SnS}$  gefällt, welches in conc. Salzsäure und auch in gelbem Schwefelammonium löslich ist. — Sie sind ferner energische Reductionsmittel, reduciren z. B. Silber- und Quecksilbersalze zu den betreffenden Metallen.

Die Stanniverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes Stannisulfid  $\text{SnS}_2$  gefällt, welches in conc. Salzsäure und auch in Schwefelammonium löslich ist. Sie haben keine reducirenden Eigenschaften.

**Platin.**

*Platinum.* Pt = 196,7.

Das Platin kommt mit den ihm verwandten Metallen: Palladium, Rhodium, Rhutenium, Osmium und Iridium in gediegenem Zustande im Platinerz vor, das im angeschwemmten Lande und im Flusssand im Ural, sowie in Columbia, Peru, Brasilien, Californien gefunden wird. Ausser den genannten Metallen enthält das Platinerz stets noch Gold, Kupfer und Eisen.

Die Verarbeitung der Erze geschieht in den sog. Platinschmelzen — in Deutschland existiren solche Etablissements zu Hanau — in der Weise, dass die Erze zunächst mit kaltem verdünntem Königswasser behandelt werden, wodurch Gold, Kupfer und Eisen in Lösung gehen. Der Rückstand wird in concentrirtem heissem Königswasser gelöst und mit Salzsäure mehreremals eingedampft. Die so erhaltenen Chloride werden in Wasser gelöst und mit Ammoniumchlorid versetzt. Es entsteht die unlösliche Verbindung Ammoniumchlorid-Platinchlorid oder Platinsalmiak  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  mit geringen Mengen der entsprechenden Iridiumverbindung, während die Chloride der übrigen Metalle gelöst bleiben. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt metallisches Platin als sog. Platinschwamm. Derselbe wird rothglühend unter starkem Drucke gepresst und dann entweder wiederholt ausgeschmiedet oder im Kalkiegel mittels des Knallgasgebläses geschmolzen.

Das Platin ist ein grünlich weisses Metall, sein spec. Gewicht ist = 21,4. Es ist in reinem Zustande ziemlich weich, sehr zähe und geschmeidig und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu

dünnem Blech auswalzen. In hell rothglühendem Zustande ist es schmiedbar und schweisbar, wird aber selbst durch Weissgluth noch nicht zum Schmelzen gebracht. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa  $1800^{\circ}$  C., eine Temperatur, die gegenwärtig nur durch das Knallgasgebläse oder im electricischen Flammenbogen erreicht werden kann.

Iridiumhaltiges Platin ist hart und spröde, daher für die Herstellung chemischer Geräthe nicht zu empfehlen.

An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur beständig: von Säuren wird es nicht angegriffen, dagegen wird es von Königswasser und solchen Flüssigkeiten, welche Chlor entwickeln, gelöst. Ebenso wird es von ätzenden Alkalien, namentlich in der Rothgluth stark angegriffen; man benutzt daher zum Schmelzen von Aetzkali und Aetznatron silberne Geräthe.

Die grosse Beständigkeit des Platins gegen chemische Einflüsse, der Umstand, dass es hohen Temperaturen ohne jeden Nachtheil ausgesetzt werden kann, haben dasselbe zu einem werthvollen Material für chemische Geräthschaften gemacht. Schalen, Tiegel, Spatel, Retorten von Platin sind gegenwärtig unentbehrliche Ausstattungsgegenstände jedes chemischen Laboratoriums. In den Schwefelsäurefabriken geschieht das Eindampfen der Kammersäure gleichfalls in grossen Platinkesseln. — Wer jedoch seine Platingeräthschaften schonen will, hat nachstehende Winke zu beherzigen:

Viele Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Zinn, Zink, Cadmium bilden mit Platin leicht schmelzbare Legirungen. Ferner verbinden sich mit Platin direct Schwefel, Phosphor, Arsen. Gemische von Kieselsäure und Kohle greifen Platin stark an unter Bildung von brüchigem Silicium- und Kohlenstoffplatin. Durch Kohlenstoffaufnahme wird Platin rauh und spröde unter Bildung von Kohlenstoffplatin: es darf daher nicht in russender Flamme erhitzt werden. — Dass es vor Königswasser und Chlor entwickelnden Flüssigkeiten und vor ätzenden Alkalien behütet werden muss, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden von selbst. — Um Platingeräthschaften zu reinigen, scheuert man sie mit Seesand blank, unter Umständen erhitzt man auch vorher in ihnen saures Kaliumsulfat bis zur hellen Rothgluth.

Fein vertheiltes Platin kennt man in zwei Formen: als Platinmohr und als Platinschwamm. Ersteres wird erhalten durch Reduction einer Platinchloridlösung durch Zink, es bildet ein lockeres, schwarzes Pulver. Letzterer resultirt beim Glühen von Platinsalmiak als eine graue, schwammartige Masse. Beide Modificationen haben die Eigenschaft, Gase — namentlich Sauerstoff — in grossen Mengen an ihrer Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reactionsfähigkeit dieser Körper bedeutend gesteigert wird. Am bekanntesten ist die

Anwendung des Platinschwammes bei der *Döbereiner'schen* Zündmaschine.

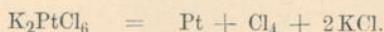
Der in der Schwefelsäurefabrikation benutzte platinirte Asbest wird erhalten, indem man Asbest mit Platinchlorid trinkt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome glüht.

Das Platin giebt zwei Reihen von Verbindungen, welche den Typen  $PtX_2$  und  $PtX_4$  analog zusammengesetzt sind. Für unsere Zwecke kommen nur einige Verbindungen in Betracht.

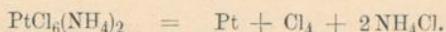
Platinchlorid,  $PtCl_4$ , *Platinum chloratum*, wird durch Auflösen von Platin in Königswasser unter Erwärmen erhalten. Die Lösung wird, um alle Stickstoffoxyde zu entfernen, wiederholt mit Salzsäure eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Die erhaltenen gelbbraunen Krystalle lösen sich mit hellgelber Farbe in Wasser auf. Eine im Verhältniss 1:10 dargestellte Lösung dient in der Analyse als Reagens. — Das Platinchlorid hat die Eigenschaft, mit einigen Metallchloriden, sowie mit Ammoniumchlorid gutkrystallisirende Doppelsalze zu geben, von denen das Kaliumplatinchlorid  $PtCl_4 \cdot 2KCl$  und das Ammoniumplatinchlorid  $PtCl_4 \cdot 2NH_4Cl$  in Alkohol und in Aether unlöslich sind. Beide repräsentiren gelbe, in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser dagegen leicht lösliche Niederschläge, die sich dadurch unterscheiden, dass beim Glühen des ersteren ein Gemenge von Platin und Chlorkalium, beim Glühen des letzteren nur Platin hinterbleibt. Man benutzt diese Reactionen, um Kalium und Ammoniak qualitativ nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Natriumplatinchlorid  $PtCl_4 \cdot 2NaCl$  ist in Alkohol löslich, lässt sich daher von den beiden vorher genannten durch Behandlung mit Alkohol trennen.

Auch mit den salzsauren Salzen der meisten Alkaloide vereinigt sich das Platinchlorid zu gut characterisirten Doppelsalzen, welche die allgemeine Formel  $(Alkaloid HCl)_2 \cdot PtCl_4$  besitzen.

Kaliumplatinchlorid,  $PtCl_6K_2$ , fällt aus Lösungen von Kaliumchlorid durch Zusatz von Platinchlorid als krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Alkohol oder in Aether, löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in Octaëdern. Zerfällt beim Glühen in Platin, Chlor und Kaliumchlorid.



Ammoniumplatinchlorid,  $PtCl_6(NH_4)_2$ , fällt aus Lösungen von Ammoniumchlorid durch Zusatz von Platinchlorid als krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und in Aether, löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in Octaëdern. Zerfällt beim Glühen in Platin, Chlor und Ammoniumchlorid:



Als Glührückstand hinterbleibt also reines Platin (Platinschwamm).

Natriumplatinchlorid,  $\text{PtCl}_6\text{Na}_3$ , entsteht durch Zusammenbringen der Lösungen von Natriumchlorid und Platinchlorid. Es ist löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

Platinschwamm wird durch Reduction von Kalium- oder Ammoniumchlorid im Wasserstoffstrome in besonders porösem Zustande erhalten. Anwendung in der *Döbereiner'schen* Zündmaschine.

Platinmohr oder Platinschwarz resultirt beim Reduciren einer Platinchloridlösung mittels metall. Zink.

---