

## II.

### Die Metalle.

Von den vorhergehend betrachteten Elementen, den Metalloiden, lassen sich die nachfolgenden, die Metalle, durch eine scharfe Grenze nicht scheiden. Einige Elemente können ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten nach sowohl den Metalloiden, wie den Metallen beigezählt werden, z. B. das Arsen, Antimon, Zinn. Die Eintheilung der Elemente in die erwähnten beiden Gruppen muss demnach als eine willkürliche bezeichnet werden. Wenn trotzdem von der Mehrzahl der Chemiker diese Gruppeneintheilung aufrecht erhalten wird, so geschieht das aus rein praktischen Gründen. Als wichtigster chemischer Unterschied zwischen Metalloiden und Metallen wird geltend gemacht, dass die Sauerstoffverbindungen der ersteren sauren Charakter, die Sauerstoffverbindungen der Metalle hingegen vorwiegend basischen Charakter besitzen.

Die Metalle kommen in der Natur nur selten in elementarem Zustande (gediegen) vor. Meist sind sie mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor oder anderen Elementen verbunden.

Aus den Sauerstoffverbindungen, den Metalloxyden, lassen sich die Metalle mit nur wenigen Ausnahmen durch Glühen mit Kohle abscheiden (reduciren). Die Schwefelverbindungen, Metallsulfide, werden zur Gewinnung der Metalle entweder durch Erhitzen mit anderen billigeren Metallen (Eisen) zersetzt oder durch Rösten an der Luft in Oxyde übergeführt, welche dann weiter durch Kohle reducirbar sind. Einige Metalle muss man aus ihren Chloriden durch andere Metalle abscheiden, und die Gewinnung einer weiteren Gruppe gelingt endlich nur auf dem Wege der Elektrolyse.

Die Metalle besitzen meist einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, und sind mit Ausnahme von Gold und Silber, welche in ganz dünnen Blättchen etwas Licht durchlassen, undurchsichtig. Metalle sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität.

Die meisten Metalle sind zähe und geschmeidig und lassen sich zu Platten ausschlagen oder zu Drähten ausziehen. — Das specifische Gewicht der Metalle bewegt sich zwischen weiten

Grenzen. Das leichteste Metall ist das Lithium mit dem spec. Gew. 0,59, das schwerste das Osmium mit dem spec. Gew. 21,4. Auch nach der Grösse des specifischen Gewichtes hat man eine Eintheilung der Metalle getroffen, indem diejenigen mit einem weniger als 5 betragenden specifischen Gewicht Leichtmetalle genannt werden gegenüber den Schwermetallen, deren specifisches Gewicht ein höheres ist. Dieser Eintheilung ist bei der folgenden Betrachtung der Metalle Rechnung getragen worden.

Die früher gebräuchliche Eintheilung der Metalle in edle und unedle bezog sich auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff, mit welchem einige, und zwar die edlen Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber) sich nicht direkt verbinden, und deren auf anderem Wege dargestellte Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff schon beim Erhitzen wieder abgeben. Unedle Metalle sind z. B. Eisen, Kupfer, Blei.

Alle Metalle sind schmelzbar, einige schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen, wie Zinn, Blei, Wismuth, andere bei sehr hohen. Das Platin lässt sich nur im Knallgasgebläse verflüssigen.

Durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle erhält man vollkommen gleichartige Körper, die Legirungen, die aber nicht in allen Fällen nur als mechanische Gemische, sondern zuweilen als chemische Verbindungen aufgefasst werden müssen. Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen führen den Namen Amalgame. Natriumamalgam ist eine Legirung von Natrium mit Quecksilber, Zinnamalgam eine solche von Zinn mit Quecksilber u. s. w. Die Amalgame geben bei stärkerem Erhitzen das Quecksilber wieder ab.

#### Eintheilung der Metalle.

##### a) Leichtmetalle.

Einwerthige: Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Caesium (Alkalimetalle).  
Zweiwerthige: Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium (Erdalkalimetalle).  
Dreiwertige: Aluminium.

##### b) Schwermetalle.

Einwerthige: Silber.  
Zweiwerthige: Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber.  
Dreiwertige: Wismuth, Gold (drei- und fünfwerthig).  
Vierwerthige: Eisen,  
Mangan (vier- und sechswerthig),  
Nickel, Kobalt (zwei- und vierwerthig),  
Chrom (zwei-, vier- und sechswerthig),  
Platin, Zinn (zwei- und vierwerthig).  
Sechswerthige: Molybdän, Wolfram, Uran.

## a) Leichtmetalle.

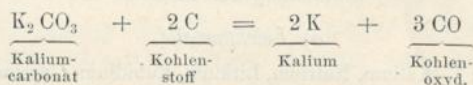
**Kalium.****Kalium.** K = 39.

Einwerthig.

Das Kalium wurde im Jahre 1807 von Humphrey Davy durch Zerlegung von Kaliumhydroxyd, auf welches der Strom einer starken Volta'schen Säule einwirkte, zuerst dargestellt.

**Vorkommen.** Das Kalium kommt in seinen Verbindungen sehr verbreitet in der Natur vor. In Verbindung mit Kieselsäure findet es sich in verschiedenen Mineralien, so im Granit, Feldspath, Glimmer. Durch Verwitterung derselben gelangt das kieselsaure Kaliumsalz in die Ackererde und wird von den Pflanzen aufgenommen, in welchen das Kalium, an verschiedene Säuren (Pflanzensäuren) gebunden, sich wiederfindet. Beim Veraschen der Landpflanzen gehen die pflanzensauren Kaliumsalze in kohlen-saures Kalium (Pottasche) über, das durch Wasser der Asche entzogen werden kann. In den Stassfurter Abraumsalzen kommen grosse Mengen Kaliumsalze vor, besonders Kaliumchlorid (Sylvin), Kalium-Magnesiumchlorid (Carnallit) u. s. w., welche zur Darstellung der verschiedenen Kaliumverbindungen des Handels vorzugsweise benutzt werden.

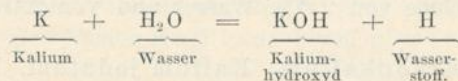
**Gewinnung.** Ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle (gewöhnlich durch Verkohlung von Weinstein erhalten) wird in schmiedeeisernen Retorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen:



Die entweichenden Kaliumdämpfe werden unter Steinöl in einer flachen eisernen Vorlage aufgefangen. Man muss gut abkühlen, damit das dampfförmige Kalium schnell erstarrt und der Gefahr der Bildung von Kohlenoxydkalium entgeht, einer Verbindung, welche das Abzugsrohr verstopft und zu heftigen Explosionen Veranlassung geben kann. Zwecks Reinigung wird das Metall nach Befeuchten mit Steinöl nochmals destillirt.

**Eigenschaften.** Das Kalium ist ein stark glänzendes, silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweches Metall, welches sich mit dem Messer leicht schneiden lässt. Es schmilzt bei 62,5°.

Durch den Sauerstoff der Luft oxydirt es sich sogleich und überzieht sich mit einer weissen Oxydschicht. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so wird letzteres mit grosser Heftigkeit zersetzt:

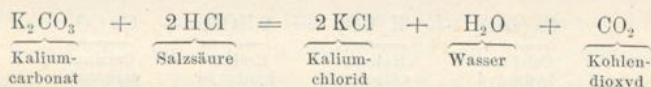


Der frei werdende Wasserstoff entzündet sich und brennt in Folge kleiner Mengen verdampfenden Kaliums mit violetter Flamme, Seiner leichten Oxydirbarkeit halber wird das Metall unter sauerstofffreien Flüssigkeiten (Steinöl) aufbewahrt.

#### Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen.

Kaliumchlorid. Kaliumbromid. Kaliumjodid.

**Kaliumchlorid**, Chlorkalium, Kalium chloratum, K Cl, findet sich in grossen Lagern, besonders in Vereinigung mit Magnesiumchlorid (Carnallit), in den Stassfurter Abraumsalzen und dient zur Darstellung der meisten Kaliumverbindungen des Handels. Dampft man eine durch Auflösen von Kaliumcarbonat in Salzsäure hergestellte Lösung von Kaliumchlorid:

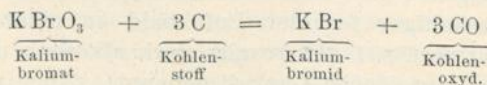


auf dem Wasserbade zur Trockene, so erhält man ein weisses, an der Luft schnell feucht werdendes, leicht wasserlösliches Salz.

**Kaliumbromid**, Bromkalium, Kalium bromatum, K Br. Man trägt in eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) Brom so lange ein, bis eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit bestehen bleibt:



dampft die Flüssigkeit zur Trockene ein, vermischt mit dem achten Theil Kohlenpulver und glüht in einem bedeckten Tiegel, um das nach obiger Reaktion nebenher gebildete bromsaure Kalium gleichfalls in Bromid überzuführen:



Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, worauf das Kaliumbromid in grossen, farblosen, würfelförmigen, glänzenden, luftbeständigen Krystallen erhalten wird, welche von 2 Th. Wasser und von 200 Th. Weingeist gelöst werden.

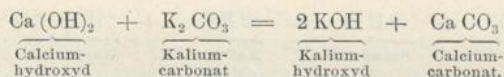
**Kaliumjodid**, Jodkalium, Kalium jodatum, KJ. Die Darstellung geschieht in entsprechender Weise, wie die des Kaliumbromids. Das Kaliumjodid bildet farblose, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle, welche sich in 0,75 Th. Wasser und in 12 Th. Weingeist lösen.

#### Oxyd und Hydroxyd des Kaliums.

Kaliumoxyd. Kaliumhydroxyd.

**Kaliumoxyd**, Kali,  $K_2O$ , entsteht beim Erhitzen von metallischem Kalium an trockener Luft und bildet eine grauweisse, in Wasser unter starker Erhitzung zu Kaliumhydroxyd sich lösende Masse.

**Kaliumhydroxyd**, Kalihydrat, Aetzkali, Kalium hydricum, Kali causticum, KOH. Die Darstellung desselben geschieht durch Behandeln von frisch gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) mit Kaliumcarbonatlösung:



Man löst 2 Th. Kaliumcarbonat in 12 Th. destillirten Wassers, erhitzt zum Sieden und trägt nach und nach einen Kalkbrei ein, welcher durch Behandeln von 1 Th. Calciumoxyd (Aetzkalk) mit 4 Th. Wasser bereitet ist. Man hört mit dem Kochen auf, wenn eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Säuren nicht mehr aufbraust, ein Zeichen, dass sämtliches Kaliumcarbonat zersetzt ist. Man überlässt bei Luftabschluss der Ruhe, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie entweder zu einer dickeren Lauge, Kalilauge, Liquor Kali caustici, oder zur Trockene ein. Geschieht das Eindampfen in eisernen Gefässen, so löst die Lauge, je concentrirter sie wird, Eisen auf. Das Abdampfen zur Trockene bewirkt man daher in Silbertiegeln und giesst das zwecks Befreiung der letzten Antheile Wasser bis zum Schmelzen erhitzte Kaliumhydroxyd in Silberformen aus. Es gelangt dann in Form weisser, leicht Feuchtigkeit anziehender Stangen von grösserer oder geringerer chemischer Reinheit unter dem Namen Kali causticum fusum in den Handel.

Das Kaliumhydroxyd schmilzt in der Rothglühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und an kohlenensäurehaltiger feuchter Luft bald zu einer Lösung von Kaliumcarbonat zerfliesst. Es reagirt stark alkalisch und wirkt sehr ätzend auf die Haut (daher Aetzkali genannt). Auch von Weingeist

wird das Kaliumhydroxyd gelöst. Man benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung eines sehr reinen Kaliumhydroxyds, indem man den Rohkörper in Weingeist löst, absetzen lässt und die klar abgezogene Lösung schnell zur Trockene verdampft. Das solcherart gereinigte Präparat führt den Namen Kali causticum alcohole depuratum.

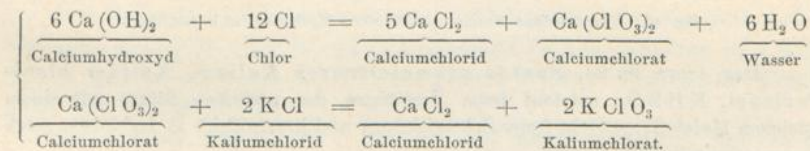
#### Sauerstoffsalze des Kaliums.

Kaliumchlorat. Kaliumsulfate. Kaliumnitrat. Kaliumarsenit. Kaliumcarbonate. Kaliumsilicat.

**Kaliumchlorat**, Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum,  $\text{KClO}_3$ . Entsprechend der Einwirkung von Brom oder Jod auf Kaliumhydroxyd vollzieht sich auch die Einwirkung des Chlors in der Hitze auf dasselbe:



Gemäss dieser Gleichung wird nur wenig Kaliumchlorat und viel werthloses Kaliumchlorid gebildet. Man stellt daher das Kaliumchlorat fabrikmässig vortheilhafter in der Weise dar, dass man das Chlor in ein heisses, dünnflüssiges Gemenge von Calciumhydroxyd und Kaliumchlorid einleitet. Das anfänglich entstehende Calciumchlorat setzt sich mit dem Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat und Calciumchlorid um. Das schwer lösliche Kaliumchlorat krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat aus und wird so von dem leicht löslichen Calciumchlorid getrennt:



Das Kaliumchlorat bildet farblose, glänzende, blättrige oder tafelförmige Krystalle, welche in 16 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und in 130 Th. Weingeist löslich sind.

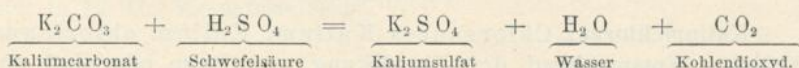
Das Kaliumchlorat schmilzt gegen  $350^\circ$ , verliert Sauerstoff und geht zunächst in Kaliumperchlorat, dann unter vollständigem Verlust des Sauerstoffs in Kaliumchlorid (s. Sauerstoff S. 42) über.

Das Kaliumchlorat giebt an leicht oxydirbare Körper Sauerstoff ab und explodirt, mit Schwefel oder anderen brennbaren Körpern in Berührung, schon durch Schlag oder Stoss oft mit grösster Heftigkeit. Es ist daher grosse Vorsicht beim Umgehen mit

Kaliumchlorat oder anderen chlorsauren Salzen geboten! Die Verwendung des Kaliumchlorats in der Feuerwerkerei ist bekannt.

**Kaliumsulfate.** Das neutrale Sulfat, Schwefelsaures Kalium, Kalium sulfuricum,  $K_2SO_4$ , findet sich in vielen Mineralwässern, in grossen Mengen in den Stassfurter Abraumsalzen, meist mit Magnesiumsulfat zusammen als Schoenit, Kaïnit u. s. w.

Für den pharmaceutischen Gebrauch pflegt man kleinere Mengen Kaliumsulfat durch Abdampfen der durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirten Kaliumcarbonatlösung darzustellen:



Das Kaliumsulfat krystallisirt in wasserfreien, farblosen, 4- bis 6seitigen Säulen, bei langsamer Krystallisation in doppelt 6seitigen Pyramiden (Fig. 45).

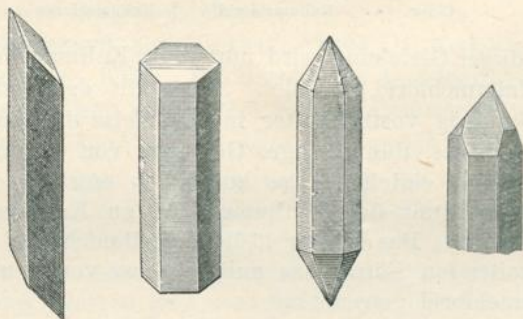


Fig. 45. Verschiedene Formen, in welchen Kaliumsulfat krystallisirt.

Das saure Sulfat, Saures schwefelsaures Kalium, Kalium bisulfuricum,  $KHSO_4$ , entsteht beim Vereinigen des neutralen Salzes mit einem gleichen Molekulargewicht freier Schwefelsäure und krystallisirt in farblosen, stark sauer schmeckenden Tafeln.

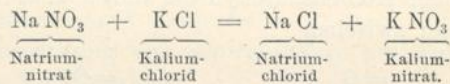
**Kaliumnitrat,** Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, Salpeter, Kalium nitricum,  $KNO_3$ , bildet sich in der Natur, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (oder anderen Basen) faulen. Salpetersaure Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums kommen daher in jeder Ackererde vor. In einigen Ländern (Aegypten, Bengalen) ist der Boden so reich daran, dass die Nitrate aus demselben auskrystallisiren (effloresciren). Feuchte Wände in der Nähe von Aborten bedecken sich oft mit einem weissen krystallinischen Ueberzug, der aus Calciumnitrat (Mauersalpeter) besteht.

Durch künstliche Herbeiführung der obigen Bedingungen zur Salpeterbildung gewinnt man, heutigen Tages allerdings nur noch in sehr beschränktem Maasse, das Kaliumnitrat in den sog. Salpeterplantagen.

Thierische stickstoffhaltige Abfälle werden mit Holzasche und Kalk zu lockeren Haufen aufgeschichtet. Dieselben ruhen auf einer Thonschicht und sind zum Schutz gegen den Regen überdacht. Man überlässt diese Haufen einige Jahre der Einwirkung der Luft und laugt die dann entstandenen salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums mit Wasser aus. Man setzt die letzteren durch Hinzufügung von Kaliumcarbonat zu Kaliumnitrat um, dampft die klar abgezogene Lösung zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Wasser.

Seit einer längeren Reihe von Jahren wird zur Kaliumnitratdarstellung fast ausschliesslich das in Chile in grossen Lagern vorkommende Natriumnitrat (der Chilisalpeter) benutzt, welches man in heiss gesättigter Lösung mit Kaliumchlorid zusammenbringt. Man kocht die Lösung auf ein spec. Gew. von 1,5 ein, worauf sich Natriumchlorid auszuscheiden beginnt. Nach Entfernung desselben dampft man weiter ein, beseitigt die wiederum ausgeschiedenen neuen Mengen Natriumchlorid und bringt nunmehr das Kaliumnitrat zur Krystallisation. Man sammelt die Krystalle und krystallisirt sie nochmals aus Wasser um.

Die Umsetzung von Natriumnitrat durch Kaliumchlorid erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



Das Kaliumnitrat bildet farblose, luftbeständige, wasserfreie, prismatische Krystalle oder ein krystallinisches Pulver, welches in 4 Th. kalten und weniger als 0,5 Th. siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich ist.

Es schmilzt gegen 350°, verliert bei stärkerer Hitze Sauerstoff und geht in Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, Kaliumnitrosium über:



Beim Erhitzen mit Schwefel, Kohle und anderen brennbaren Körpern verpufft das Kaliumnitrat auf das Heftigste. Es dient zur Bereitung des Schiesspulvers.

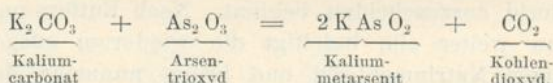
Letzteres besteht aus einem innigen Gemenge von 75 Th. K., 11,5 Th. Schwefel und 13,5 Th. harzfreier Kohle. Die Wirkung des Schiesspulvers beruht



auf der plötzlichen Entwicklung grosser Mengen gasförmiger Körper, welche sich bei der Entzündung bilden und vorwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlen- säureanhydrid, Sauerstoff u. s. w. bestehen. Neuerdings ist das alte Schiess- pulver durch das sog. rauchlose oder rauchschwache Pulver verdrängt worden. Als Grundlage desselben dienen meist nitrierte organische Körper.

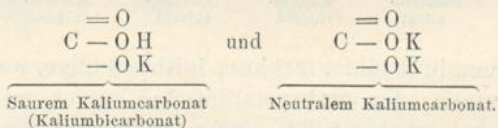
Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kalium- nitrat als Konservierungsmittel für Fleisch u. s. w. Anwendung.

**Kaliumarsenit.** Arsenigsäures Kalium, Kalium arsenico- sum,  $KAsO_3$ . Die Salze der arsenigen Säure leiten sich meist von der meta-arsenigen Säure  $As\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix}$  ab. Eine Lösung von Kalium- metarsenit ist unter dem Namen Liquor Kalii arsenicosi oder Solutio arsenicalis Fowleri officinell. Zu seiner Darstellung werden 1 Th. arseniger Säure, 1 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Wasser bis zur völligen Lösung gekocht und sodann auf 100 Th. Flüssigkeit verdünnt:

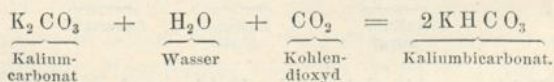


Es stellt zufolge des starken Ueberschusses an Kaliumcarbonat eine alkalisch reagirende Flüssigkeit dar.

**Kaliumcarbonate.** Je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome des hypothetischen Kohlensäurehydrats durch Kalium ersetzt sind, unterscheidet man zwischen



**Kaliumbicarbonat,** saures kohlen- saures Kalium, doppelt- kohlen- saures Kalium, Kalium bicarbonicum,  $KHCO_3$ , wird erhalten durch Leiten von Kohlensäure über feuchtes, neutrales Kaliumcarbonat:



Die gebildeten Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und in einer Kohlensäureumgebung bei niedriger Temperatur ge- trocknet.

Das Kaliumbicarbonat bildet farblose, durchscheinende Krystalle,

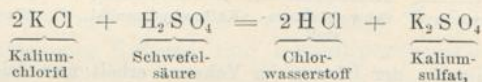
welche in 4 Th. Wasser sich langsam lösen und in Weingeist unlöslich sind. Mit Säuren brausen sie lebhaft auf. Sie dienen u. a. zur Herstellung des Liquor Kalii acetici.

**Kaliumcarbonat**, neutrales kohlensaures Kalium, Pottasche, Kalium carbonicum,  $K_2CO_3$ . Je nach dem Reinheitsgrad werden verschiedene Handelssorten Kaliumcarbonat unterschieden, welche unter der Bezeichnung Kalium carbonicum crudum, depuratum und purum bekannt sind. Das Arzneibuch für das deutsche Reich führt letzteres und ein Kal. carbon. crudum auf.

Die rohe Pottasche kann auf verschiedene Weise gewonnen werden. Eine der ältesten Darstellungsmethoden ist diejenige aus Holzasche. Beim Verbrennen des Holzes werden die organisch-sauren Kaliumsalze desselben zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Letzteres wird mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit nach dem Absetzenlassen in flachen, eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockene eingedampft. Zur Zerstörung noch beigemengter organischer Körper und zwecks vollständiger Entfernung des Wassers wird der Abdampfrückstand stark gegläht (calciniert). Das geschah früher in Töpfen, woher der Name Pottasche rührt.

Auch die Schlempe der Rübenmelasse und der Wollschweiss, welche reich an Kaliumsalzen sind, werden zur Gewinnung von Pottasche benützt. Die weitaus grösste Menge wird jedoch entsprechend dem Leblanc'schen Verfahren der Sodagewinnung (siehe dort!) aus Kaliumchlorid dargestellt.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorid erhält man zunächst Kaliumsulfat:

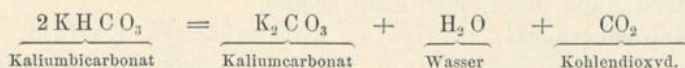


welches beim Glühen mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle in Flammöfen in Kaliumcarbonat übergeführt wird (s. Natriumcarbonat). Die Masse liefert nach dem Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockene und Calciniren das Kalium carbonicum crudum des Handels.

Es bildet ein weisses, in 1 Th. Wasser nahezu lösliches, alkalisch reagirendes Salz. Die Handelssorten werden in grosser Reinheit geliefert und enthalten bis 98 Proc. reines Kaliumcarbonat. Das Arzneibuch verlangt einen Mindestgehalt von 90 Procent und lässt denselben auf titrimetrischem Wege feststellen.

Ein reines Kaliumcarbonat, Kalium carbonicum (purum), wird aus dem leicht in chemischer Reinheit zu erhaltenden kristalli-

sirten Kaliumbicarbonat dargestellt, welches beim Erhitzen unter Fortgang von Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:



Früher bereitete man das reine Kaliumcarbonat aus Weinstein, welchen man mit der Hälfte des Gewichtes an Kaliumnitrat vermischte, anzündete, den Rückstand mit Wasser auszog, abdampfte und glühte. Man erhielt so das Kalium carbonicum e Tartaro, welches nicht selten mit kleinen Mengen Kaliumcyanid verunreinigt war.

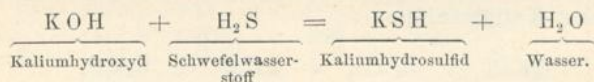
Das reine Kaliumcarbonat bildet ein weisses, in 1 Th. Wasser klar lösliches, alkalisch reagirendes Salz, welches dem Arzneibuche zufolge mindestens 95 Th.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthalten soll. Das Kaliumcarbonat zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt.

**Kaliumsilicat**, Kieselsaures Kalium, Kalium silicicum,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , führt in wässriger Lösung den Namen Kali-Wasserglas, und wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Kaliumcarbonat erhalten.

#### Schwefelverbindungen des Kaliums.

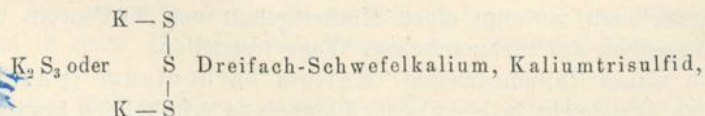
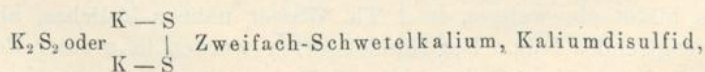
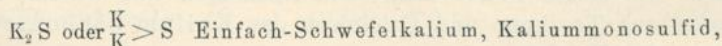
Kaliumhydrosulfid. Kaliumsulfide.

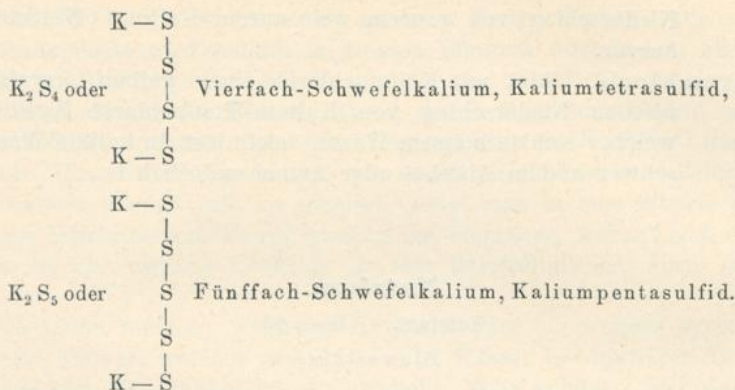
**Kaliumhydrosulfid**, Kaliumsulfhydrat, KSH. In wässriger Lösung erhält man diese Verbindung durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff:



Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum erhält man leicht zerfliessliche Krystalle der Formel  $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Kaliumsulfide**. Das Kalium bildet mit dem Schwefel folgende Verbindungen:



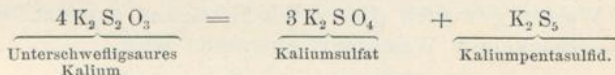


Ein pharmaceutisches Präparat, welches im Wesentlichen aus Kaliumtrisulfid besteht, ist das Kalium sulfuratum des Arzneibuches, die zum Baden benutzte Schwefelleber.

Zur Darstellung derselben werden 1 Th. Schwefel und 2 Th. Kaliumcarbonat gemischt und in einem geräumigen, bedeckten Gefäße so lange unter zeitweiligem Umrühren über gelindem Feuer erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Die Masse wird sodann ausgegossen und nach dem Erkalten zerstoßen. Der chemische Vorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Nebenher werden, besonders bei höherer Temperatur, Kaliumsulfat (schwefelsaures Kalium) und Kaliumpentasulfid gebildet:



Ein Kalium sulfuratum pro usu interno wird unter Verwendung reinen Kaliumcarbonats und gereinigten Schwefels in gleicher Weise dargestellt, wie das zum Baden gebrauchte Präparat.

Nachweis des Kaliums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Kaliumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme violett.

Weinsäure ruft, im Ueberschuss zu concentrirten Kaliumlösungen gesetzt, einen in Wasser schwer löslichen, krystallinischen

Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) hervor.

Platinchlorid bildet mit Kaliumchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid  $K_2PtCl_6$ , welcher sich in heissem Wasser leicht löst, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol oder Aether unlöslich ist.

### Natrium.

Natrium. Na = 23.

Einwerthig.

Das Natrium wurde 1807 von Davy aus geschmolzenem Natriumhydroxyd durch Elektrolyse zuerst abgetrennt.

**Vorkommen.** Das Natrium kommt in seinen Verbindungen in grosser Verbreitung in der Natur vor, vor allem als Natriumchlorid (Steinsalz). Gelöst ist letzteres in den Salzsoolen, im Meerwasser, in kleinen Mengen in jedem Quellwasser. Mit Kieselsäure verbunden findet sich das Natrium, oft in Begleitung mit den entsprechenden Kaliumverbindungen, in Form vieler Silikate. Kryolith ist eine Verbindung von Natriumfluorid mit Aluminiumfluorid,  $AlF_3 + 3NaF$ .

**Gewinnung.** Das Natrium wird auf gleiche Weise, wie das Kalium gewonnen, nur lässt es sich durch Glühen des Gemenges von Natriumcarbonat und Kohle bei weitem leichter abscheiden, als das Kalium aus dem Kaliumcarbonat.

**Eigenschaften.** Es ist ein stark glänzendes, silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur wachswichtiges Metall, welches bei  $95,6^\circ$  schmilzt, sich an der Luft weniger schnell oxydirt als das Kalium und auf Wasser geworfen dieses mit Heftigkeit zersetzt, ohne dass der sich entwickelnde Wasserstoff entzündet wird.

#### Verbindungen des Natriums mit den Halogenen.

Natriumchlorid. Natriumbromid. Natriumjodid.

**Natriumchlorid,** Chlornatrium, Kochsalz, Natrium chloratum,  $NaCl$ , findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz und wird bergmännisch gewonnen. Aus den Salzsoolen wird es in der Weise erhalten, dass man diese zunächst in den Gradirwerken verdichtet (gradirt), d. h. über zu grossen Wänden aufgeschichtete Reisigbündel laufen lässt. Die Salzsoole sickert langsam durch die Reiser hindurch; der Flüssigkeit ist eine grosse Oberfläche geboten,

und an der Luft verdunstet die grössere Menge Wasser. Die abfliessende Soole wird sodann in grossen Pfannen über freiem Feuer zur Krystallisation eingedampft.

Das Kochsalz des Handels ist oft durch Magnesiumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Ersteres macht das Kochsalz leicht feucht. Um reines Kochsalz, wie es für pharmaceutische Zwecke angewendet werden soll, zu erhalten, leitet man in eine filtrirte gesättigte Natriumchloridlösung gasförmige Salzsäure, worauf sich das darin schwer lösliche Kochsalz in fein krystallinischer Form ausscheidet.

Es bildet farblose, würfelige Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in 2,7 Th. Wasser bei mittlerer Temperatur löst. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es in Folge des Entweichens der in den Hohlräumen befindlichen Mutterlauge (die Kochsalzkrystalle decrepitiren).

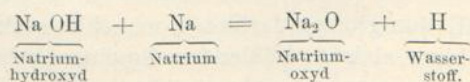
**Natriumbromid**, Bromnatrium, Natrium bromatum, Na Br, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumbromid dargestellt oder auch durch Versetzen einer Eisenbromürbromidlösung mit Natriumbicarbonat erhalten. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser in schiefen rhombischen Säulen. Das arzneilich verwendete Natriumbromid bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in 100 Th. mindestens 95 Th. wasserfreies Salz enthält, sich in 1,2 Th. Wasser und in 5 Th. Weingeist löst.

**Natriumjodid**, Jodnatrium, Natrium jodatium, Na J, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumjodid dargestellt. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser in monoklinen Krystallen. Das arzneilich verwendete Natriumjodid bildet ein weisses, krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, das in 0,6 Th. Wasser und in 3 Th. Weingeist löslich, und von welchem 100 Th. 95 Th. wasserfreies Salz enthalten.

#### Oxyd und Hydroxyd des Natriums.

Natriumoxyd. Natriumhydroxyd.

**Natriumoxyd**, Natron, Na<sub>2</sub>O, entsteht beim Erhitzen von Natrium an trockener Luft oder durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Natrium:



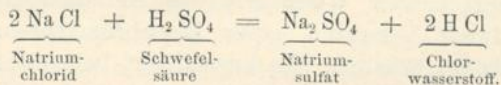
**Natriumhydroxyd**, Natronhydrat, Aetznatron, Natrium hydricum, Natrium causticum, Na OH. Die Darstellung entspricht derjenigen des Kaliumhydroxyds, indem man Natriumcarbo-

natl6sung mit Calciumhydroxyd kocht. Man kann das Filtrat entweder zur Trockene zu Natrium causticum (in frustulis) abdampfen oder zu einer Lauge, Liq. Natri caustici, Natronlauge, deren spec. Gew. nach dem Arzneibuch f6r das Deutsche Reich 1,168 bis 1,172 (= 15 Proc. Na OH) betragen soll.

#### Sauerstoffsalze des Natriums.

Natriumsulfate. Natriumsulfit. Natriumthiosulfat. Natriumnitrat. Natriumphosphat. Natriumpyrophosphat. Natriumcarbonate. Natriumborat. Natriumsilicat.

**Natriumsulfate.** Das neutrale Sulfat, Natrium sulfuricum, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kommt in vielen Mineralw6ssern vor (Karlsbader Wasser) und wird im Grossen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefels6ure gewonnen, z. B. als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblancschen Verfahren.



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des rohen Natriumsulfats aus Wasser erh6lt man das reine Sulfat mit 10 Mol. Krystallwasser

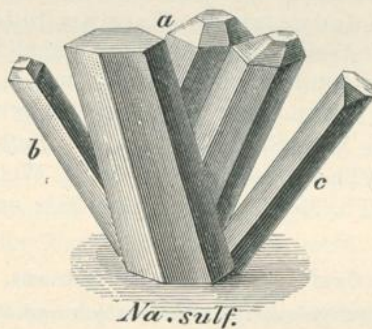


Fig. 46. Natriumsulfatkrystalle.  
a enthalten 10, b und c nur 7 Molek6le Krystallwasser.

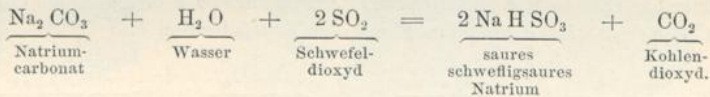
( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) in grossen, farblosen, monoklinen Prismen (Fig. 46), welche einen bittersalzigen, k6hlenden Geschmack besitzen, bei  $33^\circ$  in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Fl6ssigkeit schmelzen und an der Luft verwittern, d. h. den gr6ssten Theil Krystallwasser verlieren. Die L6slichkeit des Salzes in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu; 6berschreitet die Temperatur jedoch  $33^\circ$ , so

nimmt die Löslichkeit wieder ab. Erhitzt man eine bis 33° gesättigte Lösung des Salzes auf eine höhere Temperatur, so scheidet sich Natriumsulfat ab, und zwar ein mit 1 Mol. Wasser krystallisierendes Salz. Die bei 33° gesättigte Lösung lässt, wenn sie vor Hineinfällen von Staub und vor Erschütterungen bewahrt wird, beim Erkalten kein Salz auskrystallisieren; man nennt diese Lösung übersättigt. Erschüttert man sie, oder taucht man einen festen Gegenstand in die Lösung, so erstarrt dieselbe plötzlich unter Temperaturerhöhung zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle enthalten nur 7 Mol. Wasser (Fig. 46).

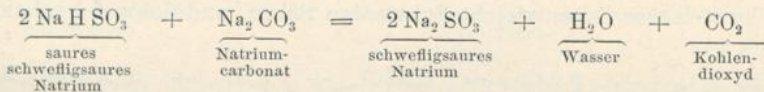
Das Natriumsulfat findet eine ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Soda, zur Glasbereitung u. s. w.

Das saure Sulfat,  $\text{NaHSO}_4$ , krystallisiert aus einer Mischung gleicher Moleküle neutralen Sulfates und Schwefelsäure in grossen, vierseitigen Säulen mit 1 Mol. Wasser. Sie reagieren stark sauer.

**Natriumsulfit**, schwefligsaures Natrium, Natrium sulfurosum,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Leitet man in eine Lösung von Natriumcarbonat Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid), bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, so bildet sich saures schwefligsaures Natrium:

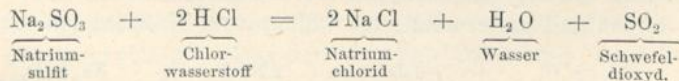


Fügt man zu der Lösung eine gleiche Menge Natriumcarbonat, wie anfänglich verwendet:



und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man Natriumsulfit in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen mit 7 Mol. Wasser.

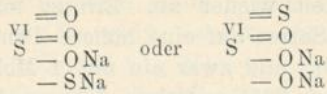
Auf Zusatz von Säuren zu Natriumsulfit entwickelt sich Schwefeldioxyd:



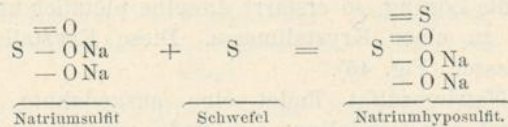
Das Arzneibuch für das Deutsche Reich benutzt das Natriumsulfit als ein bequemes Mittel, schweflige Säure als Reagenz augenblicklich darzustellen.

**Natriumthiosulfat**, Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium, Natrium subsulfurosum,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Der Name Thiosulfat besagt, dass das Salz als ein Sulfat aufzufassen ist, in welchem ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom vertreten ist:





Die Auffassung als unterschwefligsaures Salz hat ihren Grund darin, dass der Körper beim Behandeln von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel entsteht:

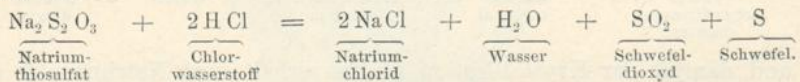


Man kocht zu dem Zweck die wässrige Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel und dunstet das Filtrat zur Krystallisation ab. Das Salz bildet farblose, säulenförmige Krystalle mit 5 Mol. Wasser.

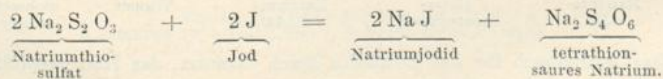
Im Grossen gewinnt man das Natriumthiosulfat aus den Rückständen von der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. Die Rückstände enthalten Calciumsulfid und Calciumoxysulfid. Man überlässt sie der Oxydation durch die Luft, zieht das gebildete Calciumthiosulfat mit Wasser aus und zersetzt mit einer berechneten Menge Natriumsulfat. Man filtrirt von dem gefällten Calciumsulfat (Gyps) ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein:



Fügt man zu einer Lösung des Natriumthiosulfats Salz- oder Schwefelsäure, so entweicht Schweflige Säure, und Schwefel scheidet sich ab:



Eine Jodlösung wird durch Natriumthiosulfat entfärbt. Das beruht darauf, dass das Jod mit einem Theil Natrium Natriumjodid bildet und andererseits tetrathionsaures Natrium entsteht:



Man benutzt die jodentfärbende Eigenschaft des Natriumthiosulfats, um Jod quantitativ auf maassanalytischem Wege zu bestimmen. Ein Zusatz von Thiosulfat zur Jodkaliumsalbe hat den Zweck, um das bei der Zersetzung derselben frei werdende Jod zu binden und daher die weisse Farbe der Salbe zu erhalten.

**Natriumnitrat**, salpetersaures Natrium, Natronsalpeter, Natrium nitricum,  $\text{NaNO}_3$ , findet sich in mächtigen Lagern in Chile und Peru und kommt als Chilialpeter in grossen Mengen zu uns. Derselbe wird als künstlicher Dünger und zur Darstellung der Salpetersäure und des Kaliumnitrats benutzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gewinnt man das medicinisch verwendete Natriumnitrat in farblosen, durchsichtigen, rhomboëdrischen, an trockener Luft unveränderlichen Krystallen (Fig. 47) von kühlend salzigem, bitterlichem Geschmack. Dieselben lösen sich in 1,2 Th. Wasser und in 50 Th. Weingeist zu neutralen Flüssigkeiten.

**Natriumphosphat**, phosphorsaures Natrium, Dinatriumphosphat, Natrium phosphoricum,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Die Phosphorsäure vermag zufolge ihrer drei Hydroxylwasserstoffatome drei

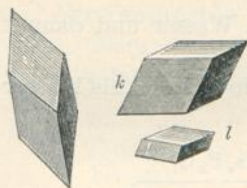


Fig. 47. Krystallformen des Natriumnitrats.

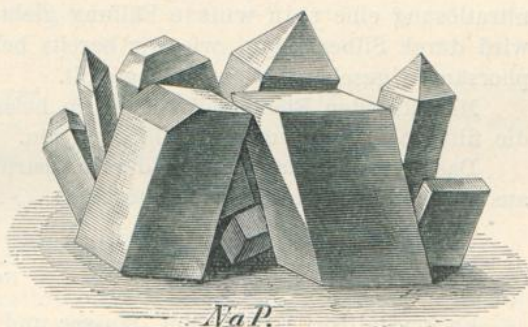


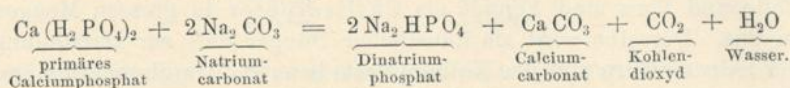
Fig. 48. Natriumphosphatkrystalle: schiefhombische Säulen und Tafeln.

Natriumsalze zu bilden, von denen das Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat) arzneilich verwendet wird. Zur Darstellung desselben benutzt man die Knochenasche, welche im Wesentlichen aus Tricalciumphosphat (tertiärem Calciumphosphat) besteht. Die Knochenasche wird durch Behandeln mit Schwefelsäure „aufgeschlossen“, indem primäres Calciumphosphat in Lösung geht und Calciumsulfat sich unlöslich abscheidet (vergl. Phosphor S. 85):



In die heisse Lösung des primären Calciumphosphats trägt man nach und nach Natriumcarbonat ein, bis eine Probe des Filtrats durch Natriumcarbonat nicht mehr gefällt wird. Man filtrirt und

dampft zur Krystallisation ein. Die Einwirkung des Natriumcarbonats vollzieht sich, wie folgt:

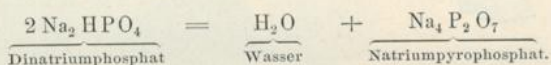


Das Natriumphosphat bildet farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Krystalle mit 12 Mol. Wasser (Fig. 48) von schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion. Sie verflüssigen sich bei 40° und werden von 5,8 Th. Wasser gelöst.

**Natriumpyrophosphat**, pyrophosphorsaures Natrium, Natrium pyrophosphoricum,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Man erhitzt zu seiner Darstellung vom Krystallwasser befreites Natriumphosphat zur schwachen Rothgluth, bis eine herausgenommene, erkaltete Probe mit Silbernitratlösung eine rein weisse Fällung giebt. Das Natriumphosphat wird durch Silberlösung, wie wir bereits bei Betrachtung der Phosphorsäuren gesehen haben, gelb gefällt.

Man löst den Rückstand sodann in heissem Wasser und dampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein.

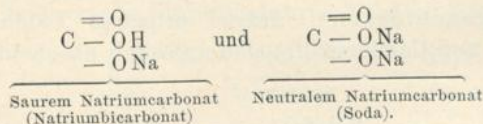
Das Pyrophosphat entsteht durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Dinatriumphosphat:



Es krystallisirt mit 10 Mol. Wasser und bildet grosse, farblose, luftbeständige, schiefe, rhombische Säulen, die sich in der zehnfachen Menge Wasser lösen.

### Natriumcarbonate.

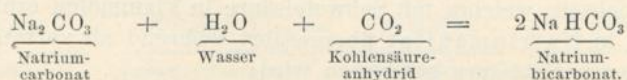
Man unterscheidet, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome des hypothetischen Kohlensäurehydrats durch Natrium ersetzt sind, zwischen:



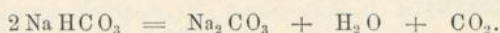
**Natriumbicarbonat**, saures kohlen-saures Natrium, doppelkohlen-saures Natrium, Natrium bicarbonicum,  $\text{NaHCO}_3$ .

Zur Darstellung des als Arzneimittel, sowie im Haushalt geschätzten Natriumbicarbonats leitet man Kohlensäureanhydrid über ein Gemenge von 1 Th. krystallisirten und 3 Th. entwässerten

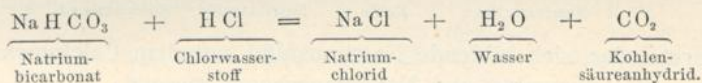
Natriumcarbonats, oder man leitet Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, worauf sich das schwer lösliche Natriumbicarbonat an den Wandungen der Gefässe krustenförmig ansetzt. Man spült die Krusten mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie an der Luft.



Es bildet weisse, luftbeständige Krystallkrusten oder ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmacke, welches in 12 Th. Wasser löslich ist. Schon bei schwachem Erhitzen entweicht Kohlensäure; durch stärkeres Erhitzen wird die Hälfte der an Natrium gebundenen Kohlensäure ausgetrieben, und neutrales Natriumcarbonat bleibt zurück:



Mit verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure übergossen, braust das Natriumbicarbonat sehr lebhaft auf, indem sämtliche Kohlensäure entweicht:



Der Handel weist mehrere Sorten Natriumbicarbonat auf, von denen das Natr. bicarb. anglicum weniger rein ist und für medicinische Zwecke nicht verwendet werden soll. Unter dem Namen Bullrich'sches Salz ist ein mit Natriumcarbonat und Natriumsulfat verunreinigtes Bicarbonat im Verkehr.

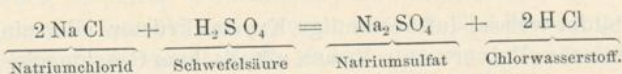
**Natriumcarbonat**, neutrales kohlen-saures Natrium, Soda, Natrium carbonicum,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Soda bildet einen für die Industrie, den Haushalt und in geringem Maassstabe auch für den Arzneischatz wichtigen Körper, welcher ausschliesslich im Grossen dargestellt wird. Ausser in vielen Mineralquellen findet sich das Natriumcarbonat in nicht unerheblicher Menge in den sog. Natronseen Ungarns, Aegyptens, Südamerikas. In der warmen Jahreszeit setzen sich am Grunde dieser Seen alkalireiche Salzsichten ab, oder kleinere Gewässer dieser Art trocknen auch völlig ein. Die Salzmasse der ägyptischen Natronseen führt den Namen Trona, woraus das Wort „Natrium“ entstanden ist. Auch die Asche vieler Strandpflanzen enthält Natriumcarbonat, und wurde es daraus früher gewonnen.

Auf künstlichem Wege wird die Soda zur Zeit hauptsächlich

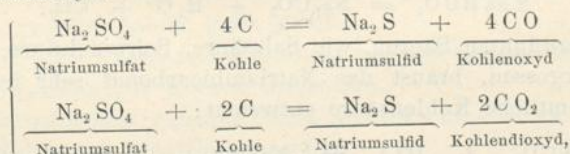
nach zwei Verfahren dargestellt, welche hinsichtlich ihrer Ertragsfähigkeit um den Vorrang kämpfen. Diese Verfahren sind:

1. das ältere Leblanc'sche,
2. das neuere Ammoniak-Sodaverfahren.

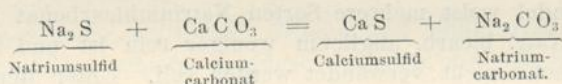
1. Die Sodagewinnung nach Leblanc. Als Ausgangsstoff dient Kochsalz, welches mit Schwefelsäure in Flammöfen erhitzt und dadurch in Natriumsulfat übergeführt, während als verwerthbarer Nebenkörper Salzsäure gewonnen wird:



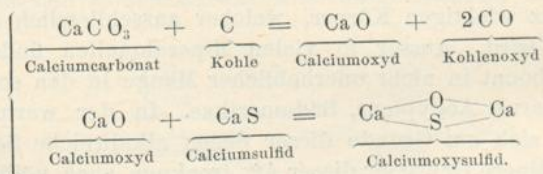
Das Natriumsulfat mischt man mit Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein) und Kohle und erhitzt stark in Flammöfen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Natriumsulfats zu Kohlenoxyd, bez. Kohlendioxyd:



während das sich bildende Natriumsulfid mit dem Calciumcarbonat sich zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat umsetzt:

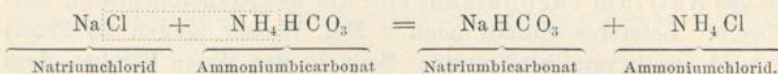


Ein Theil des angewendeten Calciumcarbonats wird aber besonders gegen Ende der Sodabildung durch die Kohle in Calciumoxyd verwandelt, welches mit dem Calciumsulfid ein in Wasser schwer lösliches Calciumoxysulfid erzeugt:



Die zer kleinerte Sodaschmelze wird mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit durch Absetzen geklärt und zur Krystallisation abgedampft. Beim Auslaugen der Sodaschmelze mit Wasser wird ein kleiner Theil Natriumcarbonat durch freies Calciumoxyd in Natriumhydroxyd übergeführt, das mit in Lösung geht.

2. Die Sodagewinnung nach dem Ammoniakverfahren. Dasselbe beruht darauf, dass in eine Ammoniak haltende Lösung von Natriumchlorid Kohlensäure geleitet wird. Das zunächst sich bildende saure kohlensaure Ammoniak (Ammoniumbicarbonat) setzt sich mit dem Natriumchlorid, wie folgt, um:

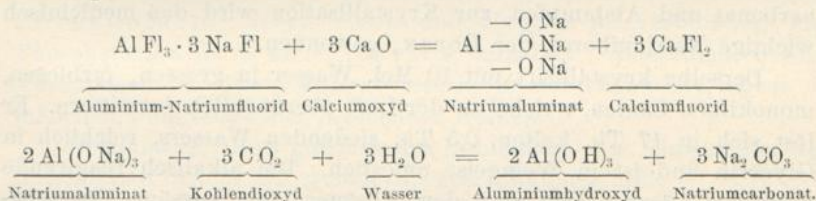


Natriumbicarbonat giebt beim Erhitzen die Hälfte Kohlensäure ab und geht in Natriumcarbonat über.

Von geringerer Bedeutung für die Sodagewinnung ist

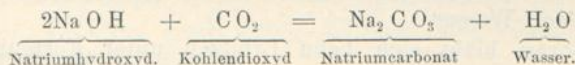
3. das Kryolithverfahren. Hiernach wird das in Grönland in grossen Mengen vorkommende Mineral Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) mit Actzkalk in Flammöfen erhitzt, wobei sich eine in Wasser lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd und Natriumoxyd (Natriumaluminat) bildet, die bei der Einwirkung von Kohlensäure unlösliches Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) abscheidet. In dem Filtrat ist Soda enthalten, die durch Abdampfen des Lösungsmittels zum Krystallisiren gebracht wird.

Die chemischen Vorgänge des Kryolithverfahrens lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Von grosser Wichtigkeit zu werden verspricht endlich

4. die elektrolytische Sodagewinnung. Durch elektrolytische Zerlegung von Natriumchlorid wird eine Lösung von Natriumhydroxyd (Natronlauge) erhalten, welches durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeführt wird:



Die Rohsoda kommt entweder krystallisirt oder calcinirt in den Handel. Erstere bildet grosse, farblose Krystalle mit 10 Mol. Wasser; letztere ist durch Erhitzen vollständig vom Wasser befreit und stellt ein weisses oder grauweisses Pulver dar. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird das reine Natriumcarbonat des Arzneibuches in farblosen, durchscheinenden Krystallen mit 10 Mol. Wasser erhalten. Dieselben verwittern an der Luft, be-

sitzen einen alkalischen Geschmack und geben mit 1,6 Th. kalten und 0,2 Th. siedenden Wassers eine stark alkalische Lösung.

Neuerdings kommt auch ein kleinkörniges, 1 Mol. Wasser enthaltendes Natriumcarbonat in den Handel.

Mit der calcinirten, also vollständig entwässerten Soda ist nicht das Natrium carbonicum siccum des Arzneibuches zu verwechseln. Letzteres enthält noch 2 Mol. Wasser (gegen 25 Proc.) und wird aus krystallisirter reiner Soda in der Weise bereitet, dass diese gröblich zerrieben und, vor Staub geschützt, einer 25<sup>o</sup> nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt wird. Bei höherer Temperatur würden die Krystalle zerfließen. Nach der Verwitterung trocknet man bei 40–50<sup>o</sup> noch so lange, bis die Hälfte vom ursprünglichen Gewicht des krystallisirten Natriumcarbonats übrig geblieben ist.

**Natriumborat**, Natriumpyroborat, Borax, Natriumboracicum,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Wie wir bereits bei der Borsäure (S. 113) gesehen haben, entsteht durch Erhitzen derselben auf 140–150<sup>o</sup> die Pyro- oder Tetraborssäure, deren Natriumsalz sich in der Natur findet und den Namen Tinkal führt. Durch Umkrystallisiren desselben oder auch durch Sättigen der toscanischen Borsäure mit Natriumcarbonat und Abdampfen zur Krystallisation wird das medicinisch wichtige Natriumborat, der Borax, gewonnen.

Derselbe krystallisirt mit 10 Mol. Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Säulen, welche an der Luft oberflächlich verwittern. Er löst sich in 17 Th. kalten, 0,5 Th. siedenden Wassers, reichlich in Glycerin und ist in Weingeist unlöslich. Die alkalisch reagirende wässrige Lösung färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumpapier braun. Diese Färbung tritt besonders beim Trocknen hervor und geht nach Besprengen mit wenig Salmiakgeist in ein Blauschwarz über.

Lässt man Borax aus einer kochend gesättigten Lösung zwischen 60 und 80<sup>o</sup> auskrystallisiren, so erhält man oktaëdrische Krystalle mit nur 5 Mol. Wasser.

Der Borax bläht sich beim Erhitzen unter Fortgang seines Krystallwassers schwammartig auf und schmilzt dann zu einem klaren Glase, welches viele Metalloxyde meist unter bestimmten Färbungen löst. Hierauf beruht die Anwendung des Borax als Löthmittel.

**Natriumsilicat**, kieselensaures Natrium, Natriumsilicicum,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Löst man Kieselsäure in Natriumhydroxyd, so erhält man beim Eindampfen ein leicht lösliches Salz der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Natronwasserglas, welches im wesentlichen

aus einer Lösung von Natriumsilicat besteht, wird durch Zusammen-schmelzen von 45 Th. Quarzsand, 23 Th. calcinirter Soda und 3 Th. Kohle und Lösen der Schmelze in Wasser bereitet.

Nachweis des Natriums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Natriumverbindungen färben die Flamme stark gelb.

Kaliumpyroantimoniat (s. S. 107) ruft in concentrirten neutralen Lösungen der Natriumsalze einen weissen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium hervor.

### Lithium.

Lithium. Li = 7.

Einwerthig.

Das Lithium wurde 1817 von Arfvedson in dem Mineral Petalit entdeckt.

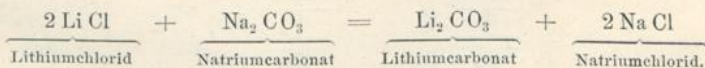
**Vorkommen.** Das Lithium findet sich in einigen Mineralien, besonders an Kieselsäure gebunden, im Petalit, Lepidolit, Lithionglimmer. Neben Eisen und Mangan in Verbindung mit Phosphorsäure ist es im Triphyllin enthalten. Ausserdem ist sein Vorkommen in vielen Mineralwässern, in der Ackererde, sowie in manchen Pflanzenaschen beobachtet worden.

**Gewinnung.** Man gewinnt das Lithium bei der Einwirkung des elektrischen Stroms auf geschmolzenes Lithiumchlorid.

**Eigenschaften.** Silberweisses, weiches, an der Luft schnell sich oxydirendes, bei 180° schmelzendes Metall. Das spec. Gew. beträgt 0,59; das Lithium ist daher das leichteste aller bekannten Metalle.

Von seinen Verbindungen wird besonders das Carbonat medicinisch verwendet.

**Lithiumcarbonat,** kohlensaures Lithium, Lithium carbonicum,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , wird durch Fällung von Lithiumsalzen mit Natriumcarbonat erhalten:



Es bildet ein zartes, weisses Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, von kohlensäurehaltigem Wasser (Selters- oder Sodawasser) aber in grösserer Menge aufgenommen wird.

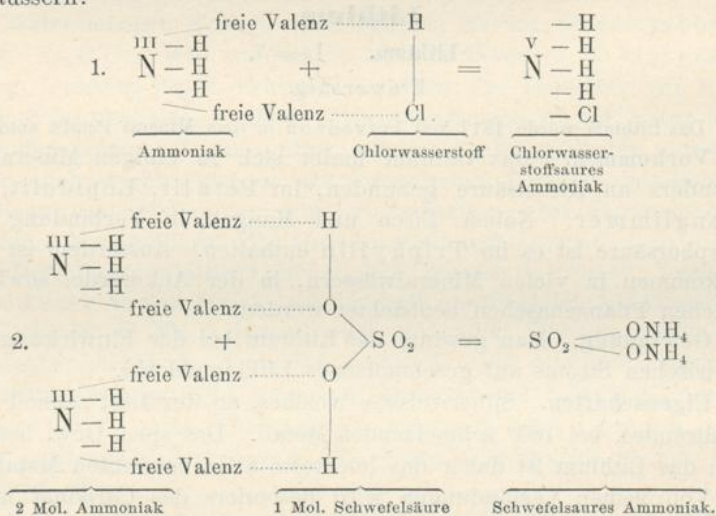


Nachweis des Lithiums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Lithiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme schön carmoisinroth.

### Abkömmlinge des Ammoniaks.

Den vorstehend beschriebenen Salzen der Alkalimetalle nahestehend sind die Verbindungen, welche die Säuren mit dem Ammoniak eingehen. Hierbei findet eine Addition statt, indem der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks befähigt wird, fünf Valenzen zu äussern:



Vergleicht man die Zusammensetzung der so entstehenden Ammoniaksalze mit den Salzen der Alkalimetalle:



so sieht man, dass die Gruppe NH<sub>4</sub> gleich einem einwerthigen Metall Wasserstoffatome von Säuren zu ersetzen vermag. Man nennt diese Gruppe NH<sub>4</sub> Ammonium und bezeichnet die Salze als Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat u. s. w.).

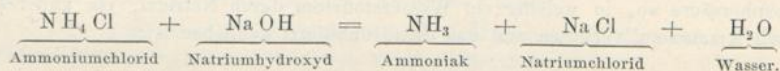
**Ammoniumverbindungen.**

Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit, Ammoniumphosphat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrosulfid.

**Ammoniumchlorid**, Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum, Ammonium muriaticum,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Der Salmiak kommt in der Nähe thätiger Vulkane vor. Er wurde früher in Aegypten durch Sublimation des durch Verbrennen von Kameelmist erhaltenen Russes gewonnen und gelangte unter dem Namen Sal armeniacum\*) nach Europa. Gegenwärtig werden grosse Mengen Salmiak als Nebenerzeugniss in den Leuchtgasfabriken gewonnen. Das „Gaswasser“, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht, enthält Ammoniak bez. Ammoniumsalze. Man sättigt mit Säure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt mit gelöschtem Kalk. Das entweichende Ammoniak wird in Salzsäure geleitet und der nach dem Abdampfen erhaltene Rohsalmiak durch Sublimation gereinigt.

Das Ammoniumchlorid bildet entweder weisse, harte, faserigkrystallinische Kuchen (durch Sublimation gewonnen) oder ein weisses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver (durch gestörte Krystallisation aus Wasser erhalten). Das Ammoniumchlorid ist beim Erhitzen vollständig flüchtig, löst sich in 3 Theilen kalten und 1 Th. siedenden Wassers und wird von Weingeist kaum gelöst.

Wird Ammoniumchlorid oder ein anderes Ammoniumsalz mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden erwärmt, so entweicht Ammoniak (S. 73):



**Ammoniumbromid**, Bromammonium, Ammonium bromatum,  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Man leitet Ammoniak in eine wässrige Lösung der Bromwasserstoffsäure und dunstet zur Krystallisation ein: Das Ammoniumbromid bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich ist und sich beim Erhitzen völlig verflüchtigt.

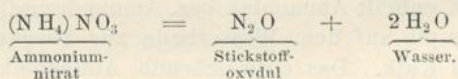
**Ammoniumsulfat**, schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulfuricum,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Durch Sättigen von Salmiakgeist mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation erhält man farblose, rhombische Krystalle, welche

\*) Hieraus ist später die Bezeichnung sal ammoniacum entstanden.

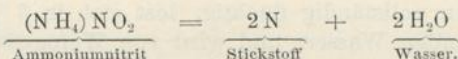
sich leicht in Wasser lösen und von Weingeist nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich vollständig.

Ein rohes Ammoniumsulfat, welches besonders zur Herstellung künstlicher Düngestoffe Verwendung findet, wird in den Leuchtgasfabriken durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen.

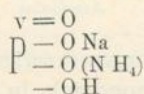
**Ammoniumnitrat**, salpetersaures Ammonium, Ammonium nitricum,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ . Man sättigt unter guter Kühlung Salmiakgeist mit Salpetersäure, so dass ersterer in schwachem Ueberschuss bleibt, und dampft zur Krystallisation ein. Es schießen lange, farblose, prismatische Krystalle an, welche sich hin- und herbiegen lassen, ohne zu zerbrechen. Beim Erhitzen des Ammoniumnitrats zerfällt dasselbe in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 77):



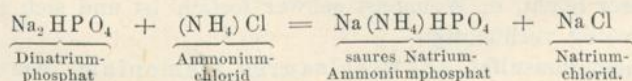
**Ammoniumnitrit**, salpetrigsaures Ammonium, Ammonium nitrosium,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ , kommt in kleiner Menge in der Luft vor, besonders nach Gewittern, und wird auf künstlichem Wege durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Salmiakgeist und Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum als weisse, krystallinische Masse erhalten. Dieselbe zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser (S. 72):



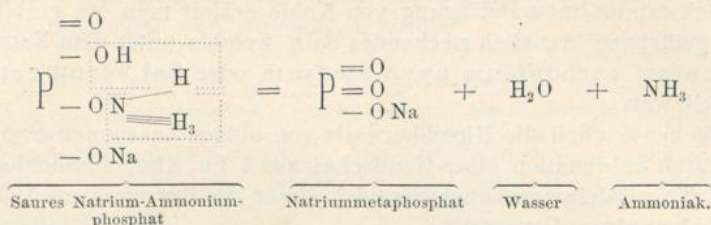
**Ammoniumphosphate.** Von Wichtigkeit für die Analyse ist ein Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz). Dasselbe leitet sich von der Orthophosphorsäure ab, in welcher ein Wasserstoffatom durch Natrium, ein anderes durch Ammonium vertreten und das dritte unbesetzt geblieben ist:



Man erhält das Salz aus einer Lösung von 6 Th. Dinatriumphosphat und 1 Th. Ammoniumchlorid in 2 Th. kochenden Wassers beim Erkalten:

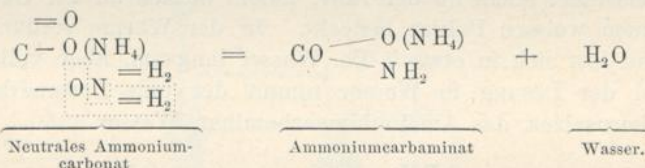


Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in farblosen schiefen Säulen. Beim Erhitzen geht es unter Entweichen von Ammoniak und Wasser in Natriummeta- phosphat über:



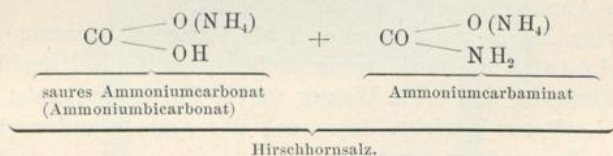
Das Natriummetaphosphat bildet geschmolzen ein farbloses Glas (Phosphorsalzperle), welches Metalloxyde oft mit bestimmten Färbungen löst.

**Ammoniumcarbonat**, kohlen-saures Ammonium, Ammonium carbonicum. Der unter dieser Bezeichnung medicinisch und im Haushalte verwendete Körper besteht nicht etwa aus neutralem kohlen-saurem Ammonium, noch auch, wie man früher annahm, aus zweifach-kohlen-saurem Ammonium, sondern muss als ein Gemisch aus 1 Molekül des letzteren und 1 Molekül einer Verbindung betrachtet werden, welche man als Ammoniumcarbaminat (carbamin-saures Ammonium) bezeichnet. Dieser Körper unterscheidet sich vom neutralen Ammoniumcarbonat durch ein Minus von 1 Mol. Wasser:



Die eingehendere Erörterung der Carbaminsäure und ihrer Beziehung zum Harnstoff gehört in das Gebiet der organischen Chemie.

Das kohlen-saure Ammonium des Handels führt den Namen Hirschhornsalz und ist, wie folgt, zusammengesetzt:

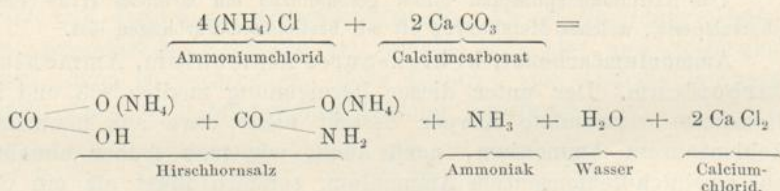


Man kann die beiden Bestandtheile des Salzes durch Behandeln mit Weingeist von einander trennen, worin das Ammoniumcarbaminat löslich ist, während das Ammoniumbicarbonat zurückbleibt.

Das Hirschhornsalz wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn und ähnlichen thierischen Abfällen bereitet. Hierbei wurde ein wässriges, alkalisch reagirendes Destillat und ein Theer erhalten. Durch Abdampfen des ersteren und Sublimation

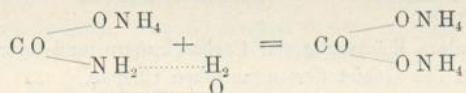
des Rückstandes unter Beifügung von Kohle erhielt man ein gelblich braun gefärbtes, brenzlich riechendes Salz, welches unter dem Namen Ammonium carbonicum pyro-oleosum oder Sal cornu cervi officinell war.

Das heute officinelle Hirschhornsalz von obiger Zusammensetzung wird durch Sublimation eines Gemisches aus 4 Th. Ammoniumchlorid und 4 Th. Calciumcarbonat (Kreide) unter Beifügung von 1 Th. Holzkohlenpulver dargestellt:



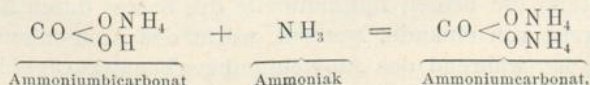
Nach nochmaliger Sublimation bildet das käufliche Ammoniumcarbonat dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche. Es braust mit Säuren auf, verwittert leicht an der Luft, indem es sich an der Oberfläche mit einem weissen Pulver bedeckt. In der Wärme verflüchtigt es sich und löst sich in etwa 5 Th. Wasser langsam, aber vollständig.

Bei der Lösung in Wasser nimmt der eine Bestandtheil des Hirschhornsalzes, das Ammoniumcarbaminat, Wasser auf:



so dass in der Lösung ein Gemisch von Ammoniumbicarbonat und neutralem Ammoniumcarbonat sich befindet.

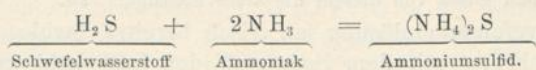
Die vom Deutschen Arzneibuch als Reagenz benutzte Ammoniumcarbonatlösung soll durch Auflösen von 1 Th. Hirschhornsalz in einer Mischung aus 3 Th. Wasser und 1 Th. Salmiakgeist bereitet werden. Letzterer bewirkt, dass auch das Ammoniumbicarbonat in Neutralsalz übergeführt wird:



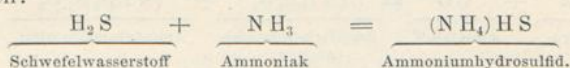
also eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat vorliegt.

**Ammoniumsulfid** und **Ammoniumhydrosulfid**, Schwefelammon. Bringt man unter Abkühlung 1 Raumtheil Schwefelwasserstoffgas

und 2 Raumtheile Ammoniakgas zusammen, so entstehen farblose Krystallblättchen von Ammoniumsulfid:



Beim Vermischen gleicher Raumtheile der Gase entsteht Ammoniumhydrosulfid in farblosen, sich schnell gelb färbenden Krystallen:



Letztere Verbindung wird in wässriger Lösung erhalten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist bis zur völligen Sättigung. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Lösung und Salmiakgeist entsteht eine Lösung von Ammoniumsulfid.

Ammoniumhydrosulfidlösung ist ein wichtiges Reagenz und führt die Bezeichnung Liquor Ammonii sulfurati oder kurzweg Schwefelammon.

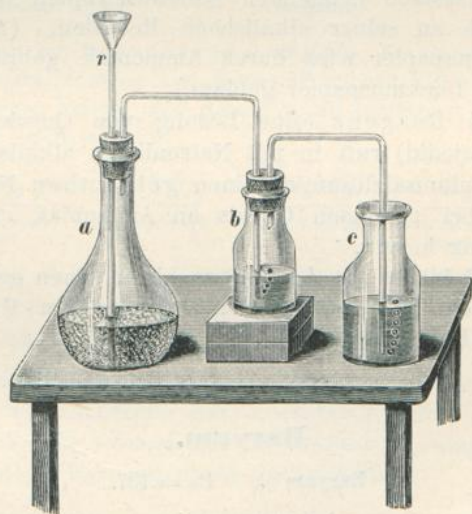
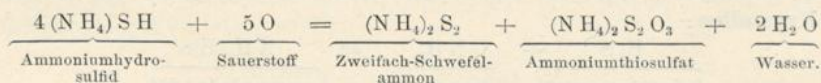


Fig. 49. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelammon.

Darstellung von Schwefelammon. Man füllt den Kolben a (Fig. 49) zur Hälfte mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und lässt durch das Trichterrohr r verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzufließen. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird in der mit Wasser beschickten Waschflasche b gewaschen und tritt sodann in die mit Salmiakgeist gefüllte Flasche c ein. Nach

vollständiger Sättigung überlässt man die Flüssigkeit der Ruhe, damit sich etwa gebildetes Schwefeleisen (von einem Eisengehalt des Salmiakgeistes herrührend) absetzen kann und giest von diesem die klare Flüssigkeit ab.

Die Schwefelammonlösung ist, frisch bereitet, farblos, färbt sich aber in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft bald gelb, indem sich Zweifach-Schwefelammon und unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat) bilden:



Die Schwefelammonlösung löst Schwefel, sowie eine Anzahl Metallsulfide (Schwefelgold, Schwefelzinn u. s. w.).

#### Nachweis der Ammoniumverbindungen.

Natronlauge zersetzt die Ammoniumsalze beim Erhitzen, indem sich Ammoniak verflüchtigt. Letzteres ist am Geruch und an der Nebelbildung kenntlich, welche es um einen am Glasstabe hängenden Salzsäuretropfen bewirkt, sowie endlich an seiner alkalischen Reaktion. (Angefeuchtetes Curcumapapier wird durch Ammoniak gebräunt, feuchtes rothes Lackmuspapier gebläut.)

Nessler'sches Reagenz (eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid) ruft in mit Natronlauge alkalisch gemachten Ammoniumsalzlösungen einen gelbrothen Niederschlag oder bei geringem Gehalt an Ammoniak eine gelbrothe Färbung hervor.

Platinchlorid bildet mit Ammoniumchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ .

### Baryum.

Baryum\*). Ba = 137.

Zweiwerthig.

Scheele und bald darauf Gahn fanden 1774 zuerst in dem Schwerspath eine eigenthümliche Erde auf, welche sie mit dem Namen Schwererde\*) belegten. In metallischem Zustande wurde das Baryum von Bunsen durch Elektrolyse der Chlorverbindung gewonnen.

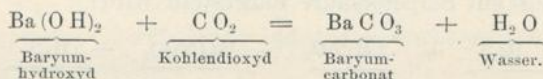
\*) Der Name Baryum leitet sich von βαρύς (barys), schwer, ab.

**Vorkommen.** Das Baryum findet sich in nicht unbeträchtlicher Menge als Sulfat (schwefelsaures Baryum, Schwerspath) und als Carbonat (kohlensaures Baryum, Witherit) in der Natur.

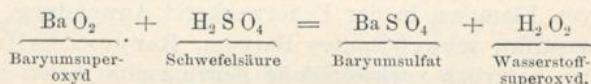
**Gewinnung.** Das bei der Elektrolyse des Baryumchlorids erhaltene Baryum bildet ein hellgelbes, bei Rothgluth schmelzendes Metall. Seine Salze besitzen kein medicinisches Interesse, finden aber ausgedehnte Verwendung in der Analyse, in der Feuerwerkerei (zur Grünfärbung der Flammen), in der Malerei u. s. w.

#### Oxyd und Hydroxyd des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt,  $BaO$ , hinterbleibt beim starken Glühen von Baryumnitrat als grauweiße Masse, die sich mit Wasser unter Erhitzen zu Baryumhydroxyd, Aetzbaryt, Baryhydrat,  $Ba(OH)_2$  verbindet. Eine Lösung desselben in Wasser ist das als Reagenz benutzte Barytwasser. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft scheidet sich aus dem Barytwasser unlösliches weißes Baryumcarbonat ab:



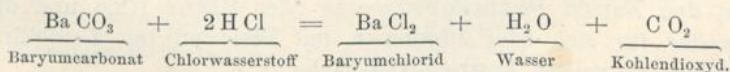
Beim Erhitzen von Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom gegen  $300^\circ$  nimmt 1 Molekül noch ein Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumsuperoxyd, jenen Körper, welcher beim Behandeln mit verdünnten Säuren Wasserstoffsperoxyd liefert (s. S. 52):



#### Salze des Baryums.

Baryumchlorid. Baryumsulfat. Baryumnitrat.

**Baryumchlorid**, Chlorbaryum, Baryum chloratum,  $BaCl_2$ . Das natürlich vorkommende Baryumcarbonat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation eingedampft und das ausgeschiedene Baryumchlorid umkrystallisirt:

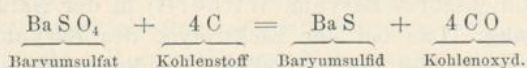


Vortheilhafter benutzt man das natürlich vorkommende Baryumsulfat, den Schwerspath, zur Darstellung.

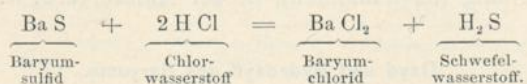
Man formt denselben unter Beimischung von Mehl und Wasser zu einem dicken Teig, welcher nach dem Austrocknen stark gegläht



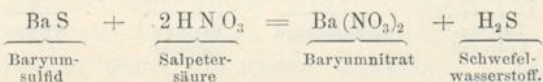
wird. Das Mehl verkohlt hierbei, und die Kohle veranlasst eine Reduktion des Baryumsulfats zu Baryumsulfid:



Salzsäure löst das Baryumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Baryumchlorid:

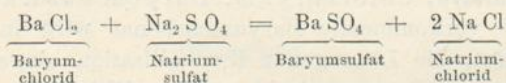


Das Baryumchlorid krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen, rhombischen Tafeln. Eine Lösung von 1 Th. des Salzes in 19 Th. Wasser wird als Reagenz auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze benutzt. Zu gleichem Zwecke findet auch das salpetersaure Salz Anwendung, welches beim Behandeln des durch Reduktion erhaltenen Baryumsulfids mit Salpetersäure dargestellt wird:



Das **Baryumnitrat**, salpetersaures Baryum, Baryum nitricum, enthält kein Krystallwasser und bildet farblose, oktaëdrische Krystalle. Dieselben finden vorzugsweise zur Grünfärbung von Flammen in der Feuerwerkerei Anwendung.

**Baryumsulfat**, schwefelsaures Baryum, Baryum sulfuricum, BaSO<sub>4</sub>. Das natürlich vorkommende Baryumsulfat heisst Schwerspath und soll fein gemahlen zur Beschwerung von Mehl mehrfach verwendet worden sein. Ein auf künstlichem Wege durch Fällung löslicher Baryumsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium erhaltenes Baryumsulfat:



führt den Namen Permanentweiss oder Blanc fixe und dient entweder für sich oder zusammen mit Bleioxyd mit Leinölfirnis verrieben als weisse Anstrich-(Oel-)farbe.

Die löslichen Baryumsalze sind giftige Körper.

## Nachweis der Baryumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Baryumverbindungen grün gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in selbst stark verdünnten Lösungen der Baryumsalze einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat hervor.

**Strontium.**

**Strontium.** Sr = 87,5.

Zweiwertig.

Klaproth und Hope wiesen 1793 in dem Mineral Strontianit eine eigenthümliche Erde nach, und Bunsen schied durch Elektrolyse des Strontiumchlorids das Strontium metallisch ab.

**Vorkommen.** Das Strontium findet sich, in entsprechenden Verbindungen, wie das Baryum, doch seltener, als Sulfat (schwefelsaures Strontium, Coelestin) und als Carbonat (kohlenensaures Strontium, Strontianit).

**Gewinnung.** Das bei der Elektrolyse des Strontiumchlorids erhaltene Strontium bildet ein gelbes, dehnbares Metall.

Von den Salzen des Strontiums findet die Bromverbindung neuerdings bei Magenerkrankungen und bei Epilepsie Anwendung, während das Strontiumnitrat in der Feuerwerkerei zur Rothfärbung von Flammen dient.

**Salze des Strontiums.**

Strontiumbromid. Strontiumnitrat.

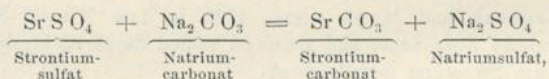
**Strontiumbromid**, Bromstrontium, Strontium bromatum,  $\text{SrBr}_2$ , wird durch Behandeln von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid mit starker Bromwasserstoffsäure und Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt mit 6 Mol. Wasser in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Durch Erwärmen bei  $100^\circ$  entweicht das Krystallwasser, und man erhält ein weisses, wasserlösliches, in Alkohol wenig lösliches Pulver, das Strontium bromatum pulveratum anhydricum.

**Strontiumnitrat**, salpetersaures Strontium, Strontium nitricum,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid in Salpetersäure und Eindampfen zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt wasserfrei und löst sich leicht in Wasser. Der Flamme ertheilt es eine schöne Rothfärbung. — Die Strontiumsalze sind, im Gegensatz zu den Baryumsalzen, nicht giftig.

## Nachweis der Strontiumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Strontiumverbindungen purpurroth gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in concentrirten Lösungen der Strontiumsalze einen weissen Niederschlag von Strontiumsulfat hervor. Dasselbe ist nicht so unlöslich wie das Baryumsulfat. Unterschieden sind beide Sulfate dadurch, dass das Strontiumsulfat beim Behandeln mit Natriumcarbonat- oder Ammoniumcarbonatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Verlauf mehrerer Stunden in Strontiumcarbonat umgewandelt wird:



während das Baryumsulfat erst beim Kochen mit Natriumcarbonat die entsprechende Zersetzung erleidet.

**Calcium.**

**Calcium.** Ca = 40.

Zweiwerthig.

Das Calcium wurde 1808 zuerst von Davy durch Elektrolyse des Calciumoxyds erhalten.

**Vorkommen.** Calciumverbindungen finden sich in sehr grosser Verbreitung in der Natur, als

Calciumchlorid (im Meerwasser und in Mineralwässern),

Calciumfluorid (Flussspath),

Calcium-Magnesiumchlorid (Tachhydrit,  $\text{CaCl}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ),

Calciumsulfat, wasserfrei Anhydrid, mit 2 Mol. Wasser =  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Gyps genannt,

Calciumphosphat (Phosphorit,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),

Calciumcarbonat, in sehr grosser Menge als Kreide, Kalkstein, Marmor,

endlich sind

Calciumsilicate, besonders mit anderen Silicaten verbunden, ein häufiges Vorkommniss.

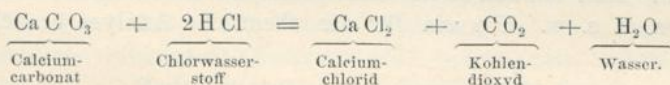
**Gewinnung und Eigenschaften.** Das bei der Elektrolyse des Calciumchlorids erhaltene Calcium bildet ein glänzendes, gelbes

Metall von grosser Dehnbarkeit. Es schmilzt bei Rothglühhitze und verbrennt mit leuchtend gelbem Licht.

#### Verbindungen des Calciums mit den Halogenen.

Calciumchlorid, Calciumfluorid.

**Calciumchlorid**, Chlorealcium, Calcium chloratum,  $\text{CaCl}_2$ , kommt im Meerwasser und in verschiedenen Mineralquellen vor und wird durch Behandeln von Calciumcarbonat mit Salzsäure und Verdampfen der Lösung erhalten:

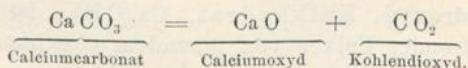


Aus der sirupdicken Lösung krystallisirt das Calciumchlorid mit 6 Molekülen Wasser in grossen, durchsichtigen Krystallen, die beim Erwärmen schmelzen und Wasser verlieren. Erhitzt man über  $200^\circ$ , so gehen die letzten Antheile Wasser fort, und es bleibt als weisse krystallinische Masse Calcium chloratum siccum zurück, welches vermöge seiner Eigenschaft, aus der Umgebung mit grosser Begierde Wasser anzuziehen, zum Trocknen von Gasen oder anderen Körpern benutzt wird.

**Calciumfluorid**, Fluorealcium, Calcium fluoratum,  $\text{CaFl}_2$ . Das in der Natur in Würfel- oder Oktaëderform vorkommende Calciumfluorid führt den Namen Flussspath und ist durch fremde Beimengungen meist verschieden gefärbt. Auch die Knochen und Zähne enthalten in kleiner Menge Calciumfluorid. Der Flussspath ist in Wasser nur wenig löslich und wird durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Entbindung von Fluorwasserstoff (Flusssäure) (s. S. 42) zerlegt. Man benutzt den Flussspath als Flussmittel beim Ausbringen der Metalle.

#### Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

**Calciumoxyd**, Kalk, Aetzkalk, gebrannter Kalk, Calcium oxydatum, Calcaria usta,  $\text{CaO}$ . Beim heftigen Glühen des in grosser Menge in der Natur vorkommenden Calciumcarbonats (s. dort!) zerfällt dasselbe unter Kohlensäureentwicklung zu Calciumoxyd:



Man nimmt das Glühen in sog. Kalköfen vor, die entweder, wie Fig. 50 zeigt, jedesmal frisch gefüllt werden müssen, oder, wie

Fig. 51, einen fortlaufenden Betrieb gestatten. Da Kohlensäure zur Herstellung mancher chemischen Stoffe (z. B. bei der Ammoniak-Soda-Darstellung) oder auch zur Gewinnung flüssiger Kohlensäure und zu anderen Zwecken vielfach Verwendung findet, so verbindet man die Kalköfen mit einer Röhrenleitung, um die entweichende Kohlensäure aufzufangen. Das beim Glühen des Calciumcarbonats hinterbleibende Calciumoxyd bildet je nach der Reinheit des Ausgangsstoffes eine weisse oder grauweisse, unschmelzbare Masse, welche aus der Luft Kohlendioxyd und Wasser mit grosser Begierde anzieht. Man benutzt es zum Austrocknen feuchter Salze, von Vegetabilien u. s. w. Um ein für die chemische Analyse brauchbares

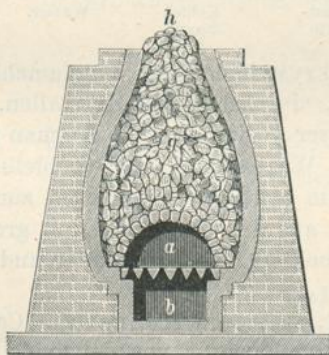


Fig. 50. Kalkofen.

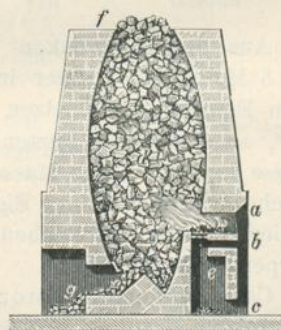
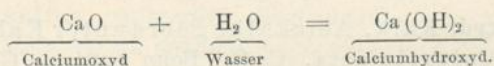


Fig. 51. Kalkofen, für fortlaufenden Betrieb eingerichtet.

reines Calciumoxyd zu gewinnen, glüht man den in fast chemischer Reinheit zu beschaffenden Marmor und nennt den solcherart gewonnenen Körper *Calcaria usta e marmore*. Mit wenig Wasser übergossen, verwandelt sich das Calciumoxyd unter starkem Aufblähen und Erhitzen, wobei ein Theil Wasser dampfförmig entweicht, in Calciumhydroxyd:



Man nennt diesen Vorgang „Löschen des Kalkes“ und den entstandenen Körper „gelöschten Kalk“.

**Calciumhydroxyd**, Kalkhydrat,  $\text{Ca(OH)}_2$ , ist ein lockeres, alkalisch reagirendes Pulver von ätzendem Geschmack, das beim Glühen unter Wasserverlust wieder in Calciumoxyd zurückverwandelt wird. Mischt man Calciumhydroxyd mit wenig Wasser, so entsteht ein dicker, weisser Brei (Kalkbrei), welcher auf Zusatz

von Quarzsand den Mörtel liefert. Letzterer erhärtet an der Luft, indem sich durch die Einwirkung von Kohlensäure theils Calciumcarbonat, theils ein sehr festes Calciumsilicat bildet. Beim Mauern legt man eine frische Mörtelschicht zwischen die Mauersteine, deren poröse Oberflächen man zuvor mit Wasser benetzt, um ein Eindringen des im Mörtel selbst enthaltenen Wassers zu verhindern. Zum Unterschiede von dem Luftmörtel bezeichnet man als Wasser- oder hydraulischen Mörtel oder Cement eine hauptsächlich aus Kalk, Kieselsäure und Thonerde bestehende pulverförmige Masse, welche die Eigenschaft hat, mit Wasser steinhart zu werden.

Wird der Kalkbrei mit Wasser verdünnt, so erhält man eine milchähnliche Flüssigkeit (Kalkmilch), welche zum Tünchen von Wänden und zu Desinfectionszwecken Verwendung findet.

Calciumhydroxyd löst sich in ca. 800 Th. kalten Wassers zu einer farblosen, klaren, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, dem Kalkwasser, Aqua Calcariae, welches beim Einblasen von Kohlensäure unter Bildung von Calciumcarbonat sich trübt.

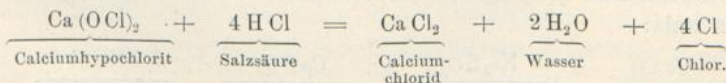
Bereitung von Kalkwasser. Man verwendet hierzu am besten gebrannten Marmor, welcher von Alkalisalzen frei ist. Bei Anwendung von gebranntem Kalk muss man den ersten wässerigen Aufguss, in welchem Alkali-hydroxyde und Alkalichloride enthalten sind, fortgiessen.

Man löscht daher 1 Th. gebrannten Kalks mit 4 Th. Wasser, mischt unter Umrühren mit 50 Th. Wasser und entfernt nach einigen Stunden die überstehende Flüssigkeit. Den Bodensatz vermischt man sodann von neuem mit 50 Th. Wasser und filtrirt vor dem Gebrauch das fertige Kalkwasser.

#### Sauerstoffsalze des Calciums.

Calciumhypochlorit. Calciumsulfat. Calciumphosphat. Calciumcarbonat.  
Calciumsilicat.

**Calciumhypochlorit**, unterchlorigsaures Calcium, Calcium hypochlorosum,  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{O Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix}$ , ist der wesentliche Bestandtheil des zu Bleich- und Desinfectionszwecken benutzten Chlorkalks, Calcaria chlorata. Derselbe bildet ein weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruch, löst sich in Wasser nur theilweise und soll nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 25 Th. wirksames Chlor enthalten. Auf Zusatz von Säuren wird dasselbe frei gemacht:

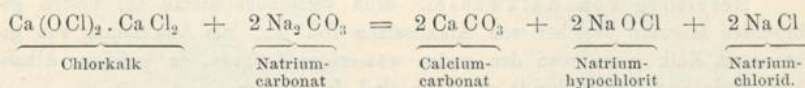


Das Calciumhypochlorit ist im Chlorkalk an Calciumchlorid gebunden ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2$ ); ausserdem enthält der Chlorkalk Calciumhydroxyd beigemengt. Man stellt den Chlorkalk dar, indem man bei

einer 25° nicht übersteigenden Temperatur Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, welcher in dünner Schicht in geschlossenen Kammern ausgebreitet ist. An der Luft erleidet der Chlorkalk durch Einwirkung der Kohlensäure eine Zersetzung, indem sich Chlor entwickelt. Auch Licht und Wärme bewirken unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff eine Zerlegung in chlorsaures Calcium (Calciumchlorat) und Calciumchlorid. Ein solches Gemenge zieht dann sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird zu einer schmierigen Masse verändert.

Der Chlorkalk bietet ein bequemes Mittel zur Entwicklung freien Chlors dar und wird daher benutzt, wenn eine Wirkung des letzteren (zu Desinfektions- und Bleichzwecken) beabsichtigt ist.

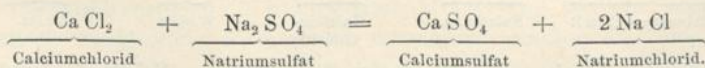
Rührt man Chlorkalk mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt unter Umrühren mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich unlösliches Calciumcarbonat ab, und im Filtrat befinden sich Natriumhypochlorit (unterchlorigsaures Natrium) und Natriumchlorid:



Diese Lösung führt den Namen Labarraque'sche Bleichflüssigkeit und war früher als *Liquor Natrii hypochlorosi* oder *Liquor Natri chlorati* in Pharm. Germ. I aufgeführt.

**Calciumsulfat**, schwefelsaures Calcium, *Calcium sulfuricum*,  $\text{CaSO}_4$ , findet sich weit verbreitet in der Natur und heisst in wasserfreier Form Anhydrit, mit 2 Molekülen Wasser krystallisiert Gyps (Gips) und zwar je nach der Krystallform Gypsspath (monokline Krystalle), Marienglas oder Fraueneis, *Glacies Mariae* (in dünne, durchsichtige Blätter spaltbar), Alabaster (zusammenhängende, körnig-krystallinische Massen von marmorähnlicher Beschaffenheit), Fasergyps (lässt sich wie Fasern auseinanderziehen). Calciumsulfat kommt ferner in einigen Pflanzen, in der Ackererde und in den meisten Quellwässern vor.

Auf künstlichem Wege gewinnt man Calciumsulfat durch Fällen der concentrirten Lösung eines Calciumsalzes mit einem schwefelsauren Salz:



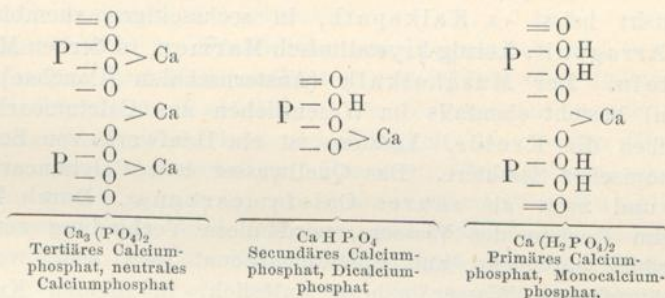
Das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Calciumsulfat löst sich bei 0° in 415 Th. Wasser, bei 18° in 386 Th., welche Lösung

(Gypswasser) als Reagenz benutzt wird. Erwärmt man die bei mittlerer Temperatur gesättigte Gypslösung, so trübt sie sich. Durch Zusatz von Säuren oder von Salzen, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid u. s. w., wird die Löslichkeit des Gypses in Wasser erhöht.

Erhitzt man gepulverten Gyps auf 150 bis 200°, so verliert er sein Krystallwasser und geht in gebrannten Gyps, Gypsum ustum, Calcium sulfuricum ustum über. Der gebrannte Gyps besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser wiederum 2 Moleküle desselben zu binden und damit zu einer steinharten Masse zu erstarren. Man benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung von Verbänden, von Abdrücken, Figuren u. s. w. Wird beim Erhitzen des Gypses die Temperatur von 200° überschritten, so verliert das hinterbleibende Calciumsulfat die Eigenschaft, mit Wasser angerührt schnell zu erhärten: man nennt es sodann todtgebrannten Gyps oder Annalin. Ein guter Gyps muss, mit der halben Gewichtsmenge Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erstarren.

**Calciumphosphat**, phosphorsaures Calcium, secundäres Calciumphosphat, Calcium phosphoricum,  $\text{Ca HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Von den drei möglichen und bekannten Calciumsalzen der Orthophosphorsäure:



welche je nach den Versuchsbedingungen durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mittelst Natriumphosphats entstehen, wird das mittlere, das secundäre Calciumphosphat medicinisch verwendet. Das tertiäre Calciumphosphat findet sich in mächtigen Lagern als Phosphorit in der Natur und bildet ferner den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Behandelt man Knochenasche oder Phosphorit mit Schwefelsäure, so entsteht ein Gemenge aus primärem Calciumphosphat und Calciumsulfat (s. Phosphor, S. 85). Das aus Phosphorit hergestellte Gemenge ist das geschätzte Düngemittel Superphosphat.

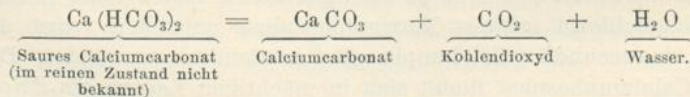


Darstellung von **Calcium phosphoricum** Ph. G. III. Man übergiesst 20 Th. Calciumcarbonat (weissen Marmor) mit einem Gemisch aus 50 Th. Salzsäure (25 Proc. HCl) und 50 Th. Wasser und erwärmt, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber, wodurch die in Lösung zurückgehaltene Kohlensäure ausgetrieben wird. Um kleine Mengen mit in Lösung gegangener Eisenoxydsalze abzuscheiden, fügt man zur klaren Lösung Chlorwasser, erwärmt bis zum Wiederverschwinden des Chlorgeruchs und versetzt mit 1 Th. Calciumhydroxyd, worauf bei einer Temperatur von gegen 40° das durch Einwirkung des Chlors entstandene Eisenoxydsalz zerlegt, und braunes hydratisches Eisenoxyd niedergeschlagen wird.

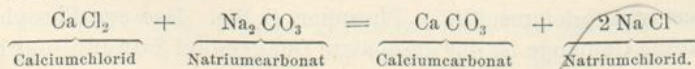
Der filtrirten, mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrirte Lösung von 61 Th. Natriumphosphat in 300 Th. warmen Wassers, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist, unter Umrühren hinzugefügt. Man setzt das Umrühren so lange fort, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, sammelt ihn auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche und wäscht ihn so lange mit Wasser aus, als noch die abtropfende Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung getrübt wird. Man presst hierauf den Niederschlag aus, trocknet bei gelinder Wärme und pulvert ihn.

Das solcherart dargestellte Calciumphosphat bildet ein leichtes, weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches von Salzsäure und Salpetersäure leicht aufgenommen wird.

**Calciumcarbonat**, kohlen-saures Calcium,  $\text{CaCO}_3$ , kommt in grosser Verbreitung in der Natur vor: in hexagonalen Rhomboëdern krystallisirt heisst es Kalkspath, in sechsseitigen rhombischen Säulen Arragonit, körnig-krystallinisch Marmor, in derben Massen Kalkstein. Der Muschelkalk (Austernschalen [Conchae] und Korallen) besteht ebenfalls im Wesentlichen aus Calciumcarbonat, desgleichen die Kreide. Letztere ist ein Haufwerk von Schalen mikroskopischer Seethiere. Das Quellwasser hält Calciumcarbonat gelöst, und zwar als saures Calciumcarbonat. Durch Hitze, also beim Kochen des Wassers, wird diese Verbindung zerstört, Kohlensäure entweicht, und Calciumcarbonat setzt sich, weil in kohlen-säurefreiem Wasser nahezu unlöslich, in dichten Krusten (Kesselstein) ab:



In Form eines feinen weissen Niederschlags erhält man Calciumcarbonat durch Fällen eines löslichen Calciumsalzes mit Natriumcarbonat:



Darstellung von **Calcium carbonicum praecipitatum** Ph. G. III. Wie bei Calcium phosphoricum angegeben, stellt man sich aus weissem Marmor und verdünnter Salzsäure, von welcher letzterer man einen Ueberschuss vermeidet, eine Lösung von Calciumchlorid her, befreit dieselbe durch Zusatz von Chlorwasser und Behandeln mit Calciumhydroxyd von Eisen und fügt zu der filtrirten warmen Lösung eine solche von Natriumcarbonat in Wasser bis zur schwach alkalischen Reaktion. Man lässt den Niederschlag absetzen, hebt die überstehende Flüssigkeit ab, rührt nochmals mit destillirtem Wasser durch, entfernt nach dem Absetzen wiederum die Flüssigkeit und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Das Auswaschen mit destillirtem Wasser auf dem Filter wird so lange fortgesetzt, bis eine ablaufende Probe, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt. Der Niederschlag wird hierauf ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Zum Auflösen von 1 kg Marmor ( $\text{CaCO}_3 = 100$ ) gehören 2,920 kg 25procentiger Salzsäure ( $2\text{HCl} = 73$ ) und zum Zerlegen des Calciumchlorids 2,860 kg krystallisirten Natriumcarbonats ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = 286$ ). Diese Verhältnisse unterliegen aber je nach dem Reinheitsgrad der betreffenden Körper gewissen Schwankungen.

Das so gewonnene Calciumcarbonat bildet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES, in Wasser nahezu unlösliches, in kohlenensäurehaltigem Wasser leichter lösliches Pulver.

**Calciumsilicat**, kieselsaures Calcium, kommt in wechselnder Zusammensetzung, besonders in Verbindung mit anderen Silicaten, in der Natur vor und ist ein Hauptbestandtheil eines der wichtigsten Industrieerzeugnisse, des „Glases“.

Das Glas ist im Wesentlichen ein Doppelsilicat und besteht aus Calciumsilicat und Natriumsilicat (Natronglas) oder Calciumsilicat und Kaliumsilicat (Kaliglas). Aus Natronglas werden wegen seiner Leichtschmelzbarkeit und Billigkeit die meisten Glasgegenstände, wie Fensterscheiben, Flaschen, Trinkgefässe, chemische Geräthe u. s. w. angefertigt. Das schwer schmelzbare Kaliglas oder böhmische Glas wird besonders zu solchen Gegenständen verarbeitet, welche (wie die Verbrennungsröhren bei der Elementaranalyse organischer Körper) sehr hohen Hitzegraden ausgesetzt werden sollen. Ein sehr reines, zu optischen Zwecken verwendetes Natronglas führt den Namen Crownglas. Bleiglas besteht im Wesentlichen aus Kalium- und Bleisilicat und zeichnet sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Auch das Bleiglas (Flintglas) findet gleich anderen Doppelsilicaten Anwendung zur Herstellung optischer Gläser.

Zur Darstellung des Natronglases wird ein Gemenge von Quarzsand (Kieselsäure) mit Soda und Kalk in Muffelöfen erhitzt, bis die geschmolzene Masse keine Blasen mehr aufwirft. Die durch Eisen

grün gefärbte Glasmasse wird sodann durch Zusatz von etwas Braunstein (Mangansuperoxyd) entfärbt; die Entfärbung kommt dadurch zu Stande, dass die durch Mangan erzeugte Violettfärbung die Grünfärbung des Eisens aufhebt. Man bringt hierauf das Glas in die bestimmten Formen und lässt es langsam erkalten.

Die Güte des Glases, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse (Wasser, Säuren, Alkalien, Salze) richtet sich nach seiner Zusammensetzung, und ist deshalb auf letztere besonders dann Gewicht zu legen, wenn das Glas zu chemischen Geräthen oder zu Medicingläsern verwendet werden soll. Aus mangelhaftem Glas löst schon Wasser nicht unwesentliche Mengen von Alkali heraus, welche in ihrer Einwirkung auf Medikamente einen zersetzenden Einfluss ausüben können (Trübung von Alkaloidsalzlösungen durch Abscheidung des freien Alkaloids). Nach R. Weber ist ein Glas von der Zusammensetzung: Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) 74,40 Proc., Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 0,70 Proc., Calciumoxyd ( $\text{CaO}$ ) 8,85 Proc., Kaliumoxyd ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 4,40 Proc. und Natriumoxyd ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 11,65 Proc. als ein widerstandsfähiges, gutes Glas zu bezeichnen.

#### Nachweis der Calciumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Calciumverbindungen gelbroth gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in concentrirten Lösungen der Calciumsalze einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat hervor, welcher von starker Salzsäure gelöst wird.

Oxalsäure oder Ammoniumoxalat erzeugen in den mit Ammoniak versetzten Lösungen von Calciumverbindungen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat, welcher von Essigsäure nicht gelöst, von Salzsäure oder Salpetersäure aber leicht aufgenommen wird.

### Magnesium.

Magnesium.  $\text{Mg} = 24.$

Zweierthig.

Das Magnesium wurde 1808 zuerst von Davy durch Elektrolyse des Magnesiumchlorids erhalten.

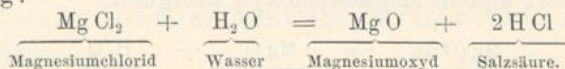
**Vorkommen.** Das Magnesium findet sich in der Natur als Carbonat (Magnesit), zusammen mit Calciumcarbonat (Dolomit),

ferner als Sulfat, Chlorid und Silicat. Talk, Serpentin, Meerschaum sind im Wesentlichen Magnesiumsilicate.

**Gewinnung und Eigenschaften.** Man erhitzt trockenes Magnesiumchlorid unter Beigabe von Natriumchlorid mit metallischem Natrium und zieht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Durch Destillation gereinigt, bildet das Magnesium ein silberweisses, glänzendes Metall vom spec. Gew. 1,75, welches sich zu Draht oder Bändern ausziehen lässt. Es ist ein an der Luft ziemlich beständiges Metall. Auf Wasser wirkt es erst bei Siedehitze langsam zersetzend ein. Erhitzt man Magnesium an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit glänzend-weissem Licht zu Magnesiumoxyd. Das Magnesium findet aus diesem Grunde Verwendung zur Herstellung von Blitzlicht (bei photographischen Aufnahmen am Abend) und von Magnesiumfackeln.

#### Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen.

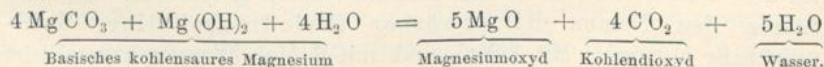
Von diesen ist das **Magnesiumchlorid**, Chlormagnesium,  $MgCl_2$ , erwähnenswerth, weil es in grossen Mengen als Nebenerzeugniss bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze gewonnen und neuerdings zur Darstellung von Salzsäure benutzt wird. Bei Gegenwart von Wasser erhitzt, zerlegt sich das Salz im Sinne folgender Gleichung:



Zumeist schreitet die Zersetzung aber nicht bis zum Magnesiumoxyd vor, sondern es entsteht ein Magnesiumoxychlorid. Das Magnesiumchlorid krystallisirt mit 6 Mol. Wasser; wasserfrei bildet es eine durchscheinende, sehr zerfliessliche Krystallmasse.

#### Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

**Magnesiumoxyd**, Magnesia, gebrannte Magnesia, Bittererde, Magnesia usta,  $MgO$ , wird dargestellt durch Erhitzen des basischen kohlensauren Magnesiums (Magnesiumsubcarbonats), welches unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser zu Magnesiumoxyd zerfällt:



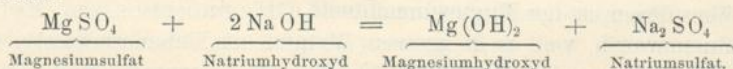
Man drückt das basische kohlensaure Magnesium in einen unglasirten irdenen Topf fest ein und setzt denselben, mit einem Deckel versehen, einer nicht zu starken, andauernden Hitze aus. Lässt die durch das Entweichen von Kohlendioxyd und Wasser bewirkte wellenförmige Bewegung auf der Oberfläche der

Masse nach, so entnimmt man der Mitte eine Probe, rührt dieselbe mit etwas Wasser an und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Erfolgt die Auflösung der Magnesia ohne Aufbrausen, entweicht also keine Kohlensäure mehr, so kann die Zersetzung des Carbonats als beendet angesehen werden.

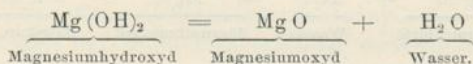
Durch allzu heftiges Glühen wird das Magnesiumoxyd dichter und selbst krystallinisch. In England pflegt man zur Darstellung von Magnesiumoxyd ein dichter Magnesiumcarbonat anzuwenden und erzielt dann nicht die „leichte“ Form der deutschen Waare.

Die gebrannte Magnesia bildet ein leichtes, weisses, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren leicht gelöst wird. Aus der Luft nimmt es begierig Kohlensäure und Wasser auf und verwandelt sich nach und nach wieder in basisches kohlen-saures Salz.

**Magnesiumhydroxyd**, Magnesiahydrat, Magnesia hydrica,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze auf Zusatz von Alkali-hydroxyden als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt:



Getrocknet bei  $100^\circ$  bildet das Magnesiumhydroxyd ein weisses, schwach alkalisch reagirendes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen Wasser verliert und in Magnesiumoxyd übergeht:



Das frisch gefällte Magnesiumhydroxyd wird auf Zusatz von Ammoniumsalzen leicht gelöst. Sind daher in der Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniumsalze anwesend, so erfolgt auf Zusatz von Alkali keine Fällung.

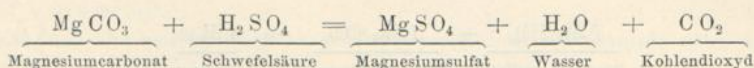
#### Sauerstoffsalze des Magnesiums.

Magnesiumsulfat. Magnesiumcarbonat.

**Magnesiumsulfat**, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, Magnesium sulfuricum,  $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ , kommt in der Natur im Meerwasser und in vielen Mineralwässern gelöst vor. Letztere führen den Namen Bitterwässer (Friedrichshaller, Said-schützer u. s. w.). Mit 1 Mol. und mit 7 Mol. Wasser krystallisirt findet sich Magnesiumsulfat in den Stassfurter Abraumsalzen; ersteres heisst Kieserit, letzteres Reichardt. Diese Mineralien dienen neben den in Mineralwasserfabriken durch Behandeln von Magnesit (Magnesiumcarbonat) und Dolomit (Calcium-Magnesiumcarbonat) mit

Schwefelsäure erhaltenen Rückständen zur Darstellung des officinellen, mit 7 Mol. Wasser krystallisirenden Magnesiumsulfats.

In den Kohlensäureentwicklungsgefässen der Mineralwasserfabriken hinterbleibt bei Verwendung von Magnesit und Schwefelsäure:



ein durch Eisen, Mangan u. a. Körper verunreinigtes Magnesiumsulfat. Man löst dasselbe in Wasser, erwärmt unter Einleiten von Chlorgas, wodurch das Eisen oxydirt und sodann auf Zusatz von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen wird. Nach dem Absitzen filtrirt man, säuert mit etwas Schwefelsäure an und dampft bis zum Beginn der Krystallisation ein. Man füllt die Sulfatlauge sodann in Holzbottiche, stört die Krystallisation durch häufigeres Umrühren und erhält hierdurch ein feinkrystallinisches Salz.

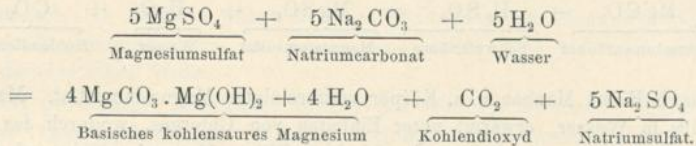
Das Magnesiumsulfat besteht, langsam krystallisirt, aus grossen, durchsichtigen Prismen. Das durch gestörte Krystallisation erhaltene, handelsübliche Salz bildet kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmack. 10 Th. des krystallisirten Salzes werden von 8 bis 9 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und von 3 Th. siedenden Wassers gelöst. In Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung des Magnesiumsulfats reagirt auf Lackmus neutral, während das äusserlich ähnliche, giftige Zinksulfat Lackmus röthet.

Erhitzt man Magnesiumsulfat in einer Porzellanschale im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren, so dass von 100 Th. 35 bis 37 Gewichtstheile verloren gehen, so hinterbleibt ein Magnesiumsulfat mit noch annähernd 2 Mol. Wasser. Man schlägt das Pulver durch ein Sieb und verwendet es in den Fällen, wo Magnesium sulfuricum siccum („entwässertes Magnesiumsulfat“) arzneilich verordnet ist. Erwärmt man dieses Pulver längere Zeit, so verliert es noch 1 Mol. Wasser und geht in die Verbindung  $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  über. Das letzte Mol. Wasser (Konstitutionswasser) lässt sich erst beim Erhitzen über  $200^\circ$  austreiben.

**Magnesiumcarbonat.** In der Natur findet sich in Rhomboëdern krystallisirt ein kohlensaures Magnesium als Magnesitspath oder Talkspath, in derben Massen als Magnesit. Mit Calciumcarbonat in Verbindung kommt Magnesiumcarbonat als Dolomit in mächtigen Gebirgsstöcken vor.

Durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Kalium- oder Natriumcarbonat erhält man ein basisches kohlensaures Magnesium. Ein solches ist das officinelle

Magnesium carbonicum oder die Magnesia alba,  $4 \text{Mg CO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Zur Darstellung dieser Verbindung fällt man heiss eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einer solchen von Natriumcarbonat, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelt:



Bringt man beide Lösungen kalt zusammen, so scheidet sich zwar ebenfalls basisches kohlensaures Salz ab, die abgespaltene Kohlensäure löst aber einen Theil Magnesiumcarbonat zu saurem kohlensaurem Salz.

Darstellung von Magnesium carbonicum Ph. G. III. Man erwärmt eine Lösung von 1 kg krystallisirten Magnesiumsulfats und 9 kg Wasser auf  $60^\circ$  und versetzt unter Umrühren mit einer gleich warmen Lösung von 1 kg krystallisirten Natriumcarbonats und 9 kg Wasser. Der entstehende weisse Niederschlag wird zunächst decantirend ausgewaschen, sodann auf ein dichtes, leinenes Colatorium gebracht und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis dasselbe auf Zusatz von Baryumnitratlösung keine Trübung mehr zeigt, also kein schwefelsaures Salz mehr nachweisbar ist. Hierauf presst man den Niederschlag aus und trocknet ihn, in viereckige Stücke geformt, an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme in dem Trockenschrank.

Das solcherart gewonnene officinelle basische Magnesiumcarbonat bildet weisse, leichte, lose zusammenhängende, zu einem lockeren, weissen Pulver zerreibliche Massen, die in Wasser fast unlöslich sind, demselben aber schwach alkalische Reaktion ertheilen. Von verdünnten Säuren wird es unter lebhafter Kohlensäureentwicklung gelöst.

Die Zusammensetzung des basischen kohlensauren Magnesiums ist je nach der bei der Fällung herrschenden Temperatur und je nach der verschiedenen Concentration der verwendeten Lösungen eine wechselnde. Die oben angegebene Zusammensetzung  $4 \text{Mg CO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  wird gewöhnlich erzielt, wenn man nach der mitgetheilten Vorschrift arbeitet.

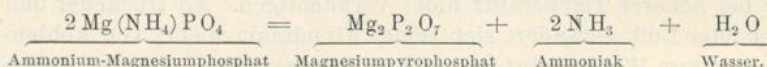
#### Nachweis der Magnesiumverbindungen.

Flammenfärbung: Magnesiumverbindungen färben die Flamme nicht.

Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat rufen in den Lösungen der Magnesiumsalze weisse Niederschläge hervor

von Magnesiumhydroxyd, bez. basischem Magnesiumcarbonat. In Ammoniumsalzen sind diese Niederschläge löslich; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird daher durch Alkalihydroxyde oder -carbonate ein Niederschlag nicht erzeugt.

Natriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalz (Ammoniumchlorid) in Magnesiumsalzlösungen weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumphosphat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeht:



### Aluminium.

Aluminium. Al = 27,3.

Dreiwertig.

Das Aluminium wurde zuerst im Jahre 1827 von Wöhler aus dem Chloraluminium dargestellt.

**Vorkommen.** Aluminiumverbindungen finden sich in grosser Verbreitung in der Natur. Aus Aluminiumoxyd bestehen die als Edelsteine geschätzten Mineralien Korund, Saphir, Rubin; auch Smirgel ist ein Aluminiumoxyd, welches durch Eisen und andere Körper verunreinigt ist.

Die Mineralien Bauxit und Diaspor sind Aluminiumhydroxyde, Federalaun (*Alumen plumosum*) ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat, Kryolith ein Aluminium-Natriumfluorid. Im Wesentlichen aus Aluminiumsilicat bestehen Kaolin, Thon, weisser und rother Bolus; mit anderen kieselsauren Salzen vorkommend sind Feldspath und Glimmer zu nennen.

**Gewinnung.** Für die technische Gewinnung des Aluminiums kommt das Natriumaluminiumchlorid in Betracht, aus welchem früher durch Behandlung mit metallischem Natrium das metallische Aluminium abgeschieden wurde. Seit der Vervollkommnung der Elektrotechnik übertrug man das seit langer Zeit bekannte Verfahren der Metallgewinnung mittelst des elektrischen Stromes auch auf die Aluminiumverbindungen. Grätzel hat zu diesem Zweck besondere Reduktionsapparate zusammengestellt, in welchen das mit Kohlenpulver zwischen den beiden Polen in einem Tiegel befindliche Natriumaluminiumchlorid mit Hilfe eines starken elektrischen Stromes



zerlegt wird. Die Anordnung ist dabei so getroffen, dass das bei dem Reduktionsvorgang frei werdende Chlor an der positiven Elektrode für sich fortgeführt wird, ohne mit den zur Beschleunigung des chemischen Vorganges zugeleiteten reducirenden Gasen in Berührung zu kommen.

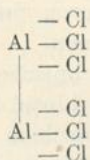
Leichter noch als das reine Metall sind die Legirungen desselben zu gewinnen.

**Eigenschaften.** Das Aluminium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, geschmeidiges Metall vom spec. Gew. 2,7 im gehämmerten und 2,56 im gegossenen Zustande. Es schmilzt bei 700°, lässt sich aber bei höherer Temperatur nicht verflüchtigen. An trockener und an feuchter Luft verändert sich reines Aluminium nicht; von kohlen-säurehaltigem Wasser wird es nur wenig angegriffen, mehr von salzhaltigem, besonders aber von alkalischen Flüssigkeiten und von stärkeren Säuren.

Aluminiummetall lässt sich zufolge seiner grossen Dehnbarkeit zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen und findet aus diesen Gründen, sowie wegen seiner Leichtigkeit, seines schönen Glanzes und auch seiner Billigkeit neuerdings eine vielfache Verwendung zur Herstellung von Schmuckgegenständen, von Ess- und Trinkgeräthen und anderen Gegenständen des täglichen Gebrauchs. Eine schöne goldähnliche Legirung giebt das Metall mit Kupfer; eine solche Legirung mit 10—12 Proc. Aluminium heisst Aluminiumbronze. Zur Herstellung von Wagebalken ist eine Aluminium-Silberlegirung mit 4 Proc. Aluminium in Benutzung.

Den neueren Untersuchungen zufolge muss man das Aluminium als ein dreiwerthiges Metall ansprechen, während man bisher dasselbe mit vier Werthigkeitseinheiten belegte.

Unter Zugrundelegung der Vierwerthigkeit betrachtete man z. B. das Aluminiumchlorid als der Konstitutionsformel

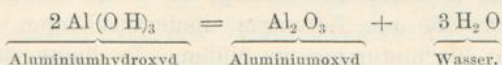


entsprechend; bei Annahme von drei Werthigkeitseinheiten hat das Aluminiumchlorid die Formel



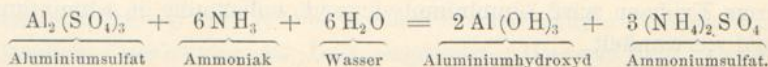
## Oxyd und Hydroxyd des Aluminiums.

**Aluminiumoxyd**, Thonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die, wie Eingangs erwähnt, in der Natur vorkommenden krystallisirten Aluminiumoxyde sind roth, gelb oder blau gefärbt und führen als Edelsteine die Namen Rubin, Korund, Saphir. Der Smirgel (Lapis Smiridis), ein besonders durch Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigtes Aluminiumoxyd, ist ein geschätztes Putzmittel für metallene Gegenstände. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver durch Glühen von Aluminiumhydroxyd:

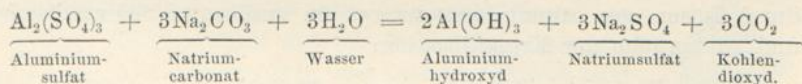


Heftig geglühtes Aluminiumoxyd wird auch von Säuren nicht gelöst.

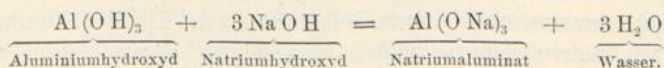
**Aluminiumhydroxyd**, Thonerdehydrat, Alumina hydrata, Aluminiumhydroxydatum,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . In der Natur kommt ein der Formel  $\text{AlO}(\text{OH})$  entsprechendes, Diaspor genanntes, und ein als Hydrargyllit bezeichnetes Aluminiumhydroxyd von der Formel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vor. Auf künstlichem Wege erhält man ein Aluminiumhydroxyd von letzterer Zusammensetzung durch Fällung einer Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak:



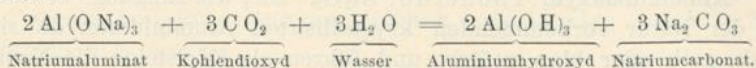
Man kann an Stelle des Ammoniaks zur Fällung auch die billigere Soda (Natriumcarbonat) benutzen, da eine Verbindung von Aluminium mit Kohlensäure nicht bekannt ist, beziehentlich eine solche auf das leichteste unter Kohlensäureabgabe zerfällt:



Das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd löst sich sowohl in verdünnten Säuren, wie auch in Alkalien, und erweist sich daher in ersterer Beziehung als Base, in letzterer als Säure. Die durch Lösen in Aetzalkalien entstehenden Verbindungen des Aluminiumhydroxyds heissen Aluminate:

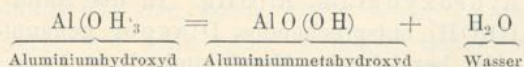


Schon durch Kohlensäure werden die Aluminate wieder zerlegt, indem sich Aluminiumhydroxyd abscheidet und Natriumcarbonat bildet:



Man verwerthet dieses Verhalten, wie wir früher gesehen haben, zur Gewinnung von Soda nach dem Kryolithverfahren (S. 143). Das Aluminiumhydroxyd wird unter dem Namen Alumina hydrata als Zusatz zu Pillenmassen (z. B. mit Silbernitrat) benutzt, und findet besonders in der Technik Anwendung, da es die Fähigkeit besitzt, organische Farbstoffe aus Lösungen niederzuschlagen und damit wasserunlösliche Verbindungen zu bilden. Es diente daher, früher mehr als jetzt, als Beizmittel in der Färberei, um Farbstoffe auf der Gewebefaser haftend zu machen.

Schon bei schwachem Erhitzen verliert 1 Molekül Aluminiumhydroxyd 1 Molekül Wasser:

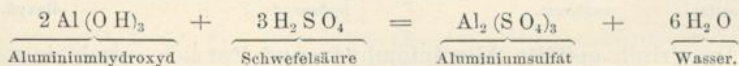


und geht in das sog. Metahydroxyd über. Von dem letzteren leiten sich mehrere natürlich vorkommende Aluminate ab, von denen die Spinelle (Magnesiumaluminat) vor allem wichtig sind. Bei stärkerem Erhitzen wird Aluminiumhydroxyd vollständig in Aluminiumoxyd verwandelt.

#### Sauerstoffsalze des Aluminiums.

Aluminiumsulfat. Aluminiumsilicat.

**Aluminiumsulfat**, schwefelsaures Aluminium, Aluminium sulfuricum,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2 \text{O}$ , wird in reiner Form erhalten durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation:



Es bildet kleine, weisse, atlasglänzende, schuppige Krystalle oder weisse, durchscheinende, krystallinische Massen.

Das rohe Aluminiumsulfat, welches vom Deutschen Arzneibuch aufgeführt und zur Darstellung von Liquor Aluminiumi acetici benutzt wird, gewinnt man durch Behandeln von Thon (Aluminiumsilicat) mit Schwefelsäure, wobei Kieselsäure abgeschieden wird. Aus der Lösung wird mit Kaliumferrocyanid das Eisen gefällt und

die so vom Eisen befreite Flüssigkeit zur Trockene verdampft, von Neuem mit Wasser aufgenommen, filtrirt, abermals verdampft und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine weisse, krystallinische Masse zurückbleibt.

Das Aluminiumsulfat bildet besonders mit den Sulfaten der Alkalimetalle sehr schön krystallisirende Doppelsalze, von welchen das Aluminium-Kaliumsulfat das wichtigste ist.

**Aluminium-Kaliumsulfat**, Kaliumalaun, Alaun, Alumen,  $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Der Alaun war schon im Alterthum bekannt und wurde in der Färberei und zum Gerben verwendet. In geringer Menge findet sich der Alaun in vulkanischen Gegenden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach hier durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, beziehentlich daraus gebildeter Schwefelsäure auf Aluminium- und Kaliumverbindungen haltende Gesteine entstanden. Solcher natürlich vorkommender Alaun ist der Aluminiumhydroxyd enthaltende Alaunstein oder Alunit, welcher sich bei Neapel und auf Sicilien findet und nach dem Erhitzen, Ausziehen mit Wasser und Abdampfen in cubische Stücke von röthlicher Farbe geformt, früher unter dem Namen römischer Alaun in den Officinen bekannt war.

Gegenwärtig benutzt man den Alaunschiefer (auch Alaunerde genannt) zur Darstellung des Alauns. Darunter versteht man eine erdige, thonhaltige Braunkohle, welche mit Schwefelkies durchsetzt ist. Dieser Alaunschiefer wird geröstet, d. h. an der Luft erhitzt und hierauf mit Wasser befeuchtet noch längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt. Das aus dem Schwefelkies gebildete Schwefeldioxyd wird durch weitere Oxydation in Schwefelsäure übergeführt und wirkt zerlegend auf das Aluminiumsilicat des Alaunschiefers ein, während das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Eisenoxydul durch Uebergang in basisches Salz noch weitere Mengen Schwefelsäure, beziehentlich schwefelsaures Aluminium liefert. Man laugt mit Wasser aus, versetzt, nachdem man das mit in Lösung gegangene Eisensalz durch Eindampfen und Auskrystallisiren möglichst abgeschieden hat, mit einer entsprechenden Menge Kaliumsulfat und dampft zur Krystallisation ein.



Fig. 52. Oktaëder.

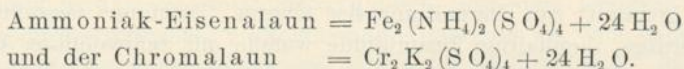
Das zur Alaunbildung nöthige Aluminiumsulfat kann auch aus dem Thon (s. Aluminiumsulfat) unmittelbar gewonnen werden.

Der Kaliumalaun krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, harten Oktaëdern (s. Fig. 52) oder bildet krystallinische Bruchstücke, welche häufig oberflächlich bestäubt sind. Er löst sich in 10,5 Th. Wasser und ist in Weingeist unlöslich. Die wässrige Lösung be-

sitzt saure Reaktion und stark zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen auf 80° bis 90° schmilzt der Alaun, giebt bei 115° unter Aufwallen Wasser ab, wird sodann dickflüssig und verliert gegen 300° die letzten Antheile Krystallwasser. Es bleibt eine schwammigporöse Masse zurück, welche den Namen gebrannter Alaun (Alumen ustum) führt und gleich dem krystallwasserhaltigen Alaun als Aetz- und Blutstillungsmittel, sowie zum Gurgeln bei Katarrhen des Kehlkopfs, angewendet wird.

Erhitzt man Alaun nach vollständiger Entfernung des Krystallwassers auf 350° und darüber hinaus, so entweicht Schwefelsäure, und es bleibt ein basischer gebrannter Alaun zurück, der sich nur theilweise in Wasser löst.

Gleich dem Kaliumalaun ist auch ein Natriumalaun (dieser krystallisirt nur schwierig) und ein Ammoniumalaun darstellbar. Letzterer hat die Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$  und findet besonders in der Färberei und Gerberei Anwendung. Die Stelle des Aluminiums in den Alaunen kann auch durch andere Metalle ersetzt werden, und man erhält Körper, die manche Uebereinstimmung mit dem Kaliumalaun zeigen, u. a. auch wie dieser mit 24 Mol. Wasser krystallisiren. Solche Alaune sind der



**Aluminiumsilicat**, kieselsaures Aluminium. Wasserfreie Aluminiumsilicate sind die Mineralien Cyanit, Andalusit, Kolyrit. Als Aluminiumdoppelsilicate sind die in grossen Mengen natürlich vorkommenden Mineralien Feldspath (Aluminium-Kaliumsilicat) und Glimmer zu nennen. In Vereinigung mit Quarz bilden diese Doppelsilicate den Granit und Gneiss. Durch Verwitterung, der zufolge das Kaliumsilicat mit Hilfe von Kohlensäure und Wasser in den löslichen Zustand übergeht und von den Pflanzen aus der Ackererde aufgenommen wird, hinterbleibt Aluminiumsilicat. Dasselbe wird dann als Thon bezeichnet. Ein noch am Orte seiner Entstehung lagernder, sehr reiner Thon ist das Kaolin oder die Porcellanerde, welche fein vertheilt und geschlämmt den Hauptstoff zur Herstellung des Porcellans liefert.

Der Thon ist durch Verunreinigungen mannigfacher Art meist bläulich, graugrün, auch gelb gefärbt und bildet eine fettig sich anfühlende Masse, die mit Wasser eine plastische Masse giebt. Der Thon dient zur Herstellung von Thonwaaren, feinerem Steinzeug, Fayence u. s. w. Ein durch Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Sand und andere Körper verunreinigter Thon heisst

Mergel; unter Lehm oder Ziegelthon wird ein gelbgefärbter, sand- und eisenhaltiger Thon verstanden.

Ein nur wenig Sand und nur wenig Calciumcarbonat enthaltender, ziemlich weisser Thon ist der arzneilich verwendete weisse Bolus (Bolus alba). Rother Bolus (Bolus rubra) und armenischer Bolus (Bolus armena) sind durch Eisenoxyd roth gefärbt.

Das unter dem Namen Lasurstein (Lapis lazuli) gekannte, schön blau gefärbte Mineral wurde früher unter der Bezeichnung Ultramarin als Malerfarbe benutzt. Auf künstlichem Wege wird Ultramarin von prächtig blauer Farbe durch Erhitzen eines Gemenges von reinem Thon, Natriumsulfat und Kohle oder von Thon, Natriumcarbonat, Schwefel und Kohle dargestellt. Zunächst entsteht hierbei ein grüengefärbter Körper, das Ultramaringrün, welches bei schwachem Glühen mit Schwefel unter Zutritt von Luft eine blaue Farbe annimmt.

#### Nachweis der Aluminiumverbindungen.

Glüht man Aluminiumsalze vor dem Löthrohre, befeuchtet die weisse, unschmelzbare Masse sodann mit etwas Kobaltnitratlösung und glüht von Neuem, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Färbung an (Thenard's Blau). Diese Reaktion ist nur bei nicht leicht schmelzbaren Aluminiumverbindungen anzuwenden.

Kalium- oder Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Aluminiumsalze weisses, gallertartiges Aluminiumhydroxyd ab, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Ammoniak oder Natriumcarbonat rufen in Aluminiumsalzlösungen gleichfalls weisse Niederschläge von Aluminiumhydroxyd hervor, die aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst werden.

## b) Schwermetalle.

### Silber.

Argentum. Ag = 108.

Einwerthig.

Das Silber gehört zu den frühest bekannten Metallen.

**Vorkommen.** Das Silber kommt zum Theil gediegen, zum Theil in Verbindung mit anderen Elementen, am häufigsten mit Schwefel, Arsen, Kupfer, in der Natur vor. Von seinen Erzen sind

als wichtigste zu nennen: das Silberglaserz oder der Silberglanz ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Silberkupferglanz ( $\text{Cu Ag S}$ ), Dunkelrothgültigerz ( $\text{Ag}_3\text{Sb S}_3$ ), Lichtrothgültigerz ( $\text{Ag}_3\text{As S}_3$ ), Hornsilber ( $\text{Ag Cl}$ ). Ferner findet sich das Silber in den Fahlerzen, in Bleiglanzen und Kupferkiesen.

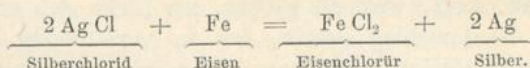
**Gewinnung.** Die Silbererze finden sich in reinem Zustande nur selten in grösserer Menge beisammen; meist sind sie Begleiter von Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelerzen, und geht daher die Ausbringung des Silbers mit der Gewinnung anderer werthvoller Metalle Hand in Hand.

Erze, welche gediegenes Silber enthalten, werden gepocht, sodann durch Abschlämmen vom grössten Theil des begleitenden Gesteins getrennt und das Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei ausgezogen. Die Bleilegirung wird in dem Treibofen weiter verarbeitet. Letzterer besteht aus einem flachen Herde aus porösen Steinen, welcher mit einer durch einen Krahn beweglichen Haube bedeckt werden kann und mit einem Gebläse in Verbindung steht. Das silberhaltige Blei schmilzt man am Gebläsefeuer, wobei fremde Metalle zunächst oxydirt werden und mit den im Blei vorhandenen mechanischen Verunreinigungen eine Schlacke (Abzug, Abstrich) bilden, welche mit Krücken entfernt wird. Hierauf führt man durch die weiter einwirkende Gebläseluft das Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) über, welches durch eine seitliche Rinne abfliesst, in kleiner Menge aber auch in den porösen Herd eindringt. Ist das Blei vollständig zu Bleioxyd umgewandelt, und bedeckt letzteres nur noch in dünner Schicht das geschmolzene Silber, so schillert die Schicht auf kurze Zeit in den Regenbogenfarben, zerreisst dann aber plötzlich und lässt das stark glänzende geschmolzene Silber zum Vorschein kommen. Man nennt diese Erscheinung, welche die Beendigung des Abtreibens anzeigt, den Silberblick.

Silberarmer Bleiglanz wird zunächst zu metallischem Blei reducirt, welches man sodann nach dem Pattinson'schen Verfahren in eine silberreichere Legirung (Reichblei) und in silberfreies Blei (Werkblei) trennt. Zu dem Zweck wird das Rohblei in einem grossen eisernen Kessel eingeschmolzen und langsam erkalten gelassen. Auf beiden Seiten dieses Kessels stehen in einer Reihe je 5 andere Kessel von gleichem Umfang, von denen jeder durch eine besondere Feuerung erhitzt wird. Beim Erkalten des Rohbleis scheidet sich Blei in Krystallen aus, welche silberärmer sind als das in Arbeit genommene Rohblei. Man schöpft diese Krystalle mit einem grossen eisernen, siebartig durchlöcherten Löffel aus und bringt sie in den nächsten Kessel, der sich auf der linken Seite des ersten Schmelzkessels befindet. Das noch flüssig gebliebene Blei, welches an Silber reicher als das Rohblei ist, wird in den nächsten, zur rechten Seite des ersten Schmelzkessels befindlichen Kessel gefüllt. Man erhitzt nun jeden der beiden Kessel für sich von neuem und verfährt mit dem geschmolzenen und nach dem Abkühlen theilweise auskrystallisirten Blei wie vorher. So wandert das ausgeschöpfte krystallisirte Blei nach der einen Seite, das als Mutterlauge zurückgebliebene nach der anderen. Im letzten Kessel der linken Seite erhält man ein fast entsilbertes Blei, im letzten Kessel der rechten Seite ein Reichblei, welches in der vorstehend geschilderten Weise durch Abtreiben auf Silber verarbeitet wird.

Man kann aus silberarmem Blei auch mit Zink das Silber herausziehen. Fügt man zu dem geschmolzenen silberhaltigen Blei  $\frac{1}{20}$  seines Gewichtes geschmolzenen Zinks hinzu und durchrührt mit eisernen Krücken, so nimmt das Zink das in dem Blei befindliche Silber auf und sammelt sich in der Ruhe auf der Oberfläche des Bleis. Man kann es nach dem Erstarren abheben und der Destillation unterwerfen, wobei das Zink sich verflüchtigt und Silber in den Retorten zurückbleibt.

Das zur Silbergewinnung nur noch vereinzelt gebräuchliche Amalgamationsverfahren besteht in Folgendem: Die silberhaltigen Erze werden in Flammöfen unter Zuschlag von Natriumchlorid geröstet, sodann gepulvert und mit Eisenpulver und Wasser in Fässer gebracht, welche sich um ihre Achse drehen. Das entstandene Silberchlorid wird durch das Eisen in metallisches Silber übergeführt:



Man giebt hierauf Quecksilber in die Fässer, wodurch das Silber gelöst wird, lässt das flüssige Silberamalgam abfließen und unterwirft es der Destillation. Das Quecksilber verflüchtigt sich, während Silber zurückbleibt.

Das Extraktionsverfahren der Silbergewinnung geschieht nach Ziervogel in der Weise, dass silberhaltige Kupfererze geröstet und mit kieselensäurehaltigen Schlacken geschmolzen werden. Die hierbei sich bildende Masse besteht aus den Sulfiden des Kupfers, Eisens und Silbers, welches Gemenge durch oxydirendes Erhitzen in Flammöfen in Kupferoxyd, Eisenoxyd und Silbersulfat übergeführt wird. Letzteres lässt sich durch heisses Wasser in Lösung bringen, aus welcher metallisches Kupfer das Silber niederschlägt.

Um chemisch reines Silber darzustellen, fällt man aus silberhaltigen Lösungen das Silber als Chlorid mit Salzsäure oder Natriumchlorid aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser und schmilzt ihn nach dem Trocknen mit Natriumcarbonat oder behandelt ihn mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

**Eigenschaften.** Das Silber ist ein rein weisses, glänzendes Metall von hellem Klange und grosser Politurfähigkeit. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dem feinsten Draht ausziehen, sowie zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen (Blattsilber, *Argentum foliatum*). Sein specifisches Gewicht beträgt 10,5, sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1000°. An der Luft oxydirt sich das Silber auch in der Glühhitze nicht, hingegen nimmt es beim Schmelzen reichlich Sauerstoff auf, den es beim Erstarren unter Spratzen wieder abgiebt. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich unter Bildung von Schwefelsilber.

Da das Silber ein verhältnissmässig weiches Metall ist, legirt man es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Münzen u. s. w. mit Kupfer.

Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird das Silber nicht angegriffen, von Salpetersäure und heisser starker Schwefel-



säure aber leicht gelöst. Die Haloidsäuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure) rufen noch in sehr verdünnten Silbersalzlösungen Niederschläge hervor.

#### Verbindungen des Silbers mit den Halogenen.

**Silberchlorid**,  $\text{Ag Cl}$ , fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich am Licht violett bis schwarz färbt; er wird von Ammoniak und Kaliumcyanid leicht gelöst.

**Silberbromid**,  $\text{Ag Br}$ , ist ein gelblich-weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag, welcher von Ammoniak sehr schwer, von Kaliumcyanidlösung aber leicht aufgenommen wird.

**Silberjodid**,  $\text{Ag J}$ , wird als gelber, am Licht sich nur langsam verändernder Niederschlag gefällt, der in verdünntem Ammoniak unlöslich ist, von Kaliumcyanidlösung aber leicht gelöst wird.

Der grossen Lichtempfindlichkeit des Silberbromids verdankt dasselbe seine Anwendung in der Photographie.

#### Oxyde des Silbers.

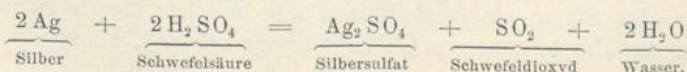
Aus den wässerigen Silbersalzlösungen bewirken Kalium- oder Natriumhydroxyd eine Fällung von dunkelbraunem Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Auch bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu Silbersalzlösungen entsteht ein solcher Niederschlag, welcher aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu Silberoxyd-Ammoniak gelöst wird. Diese Lösung findet zum Wäschezeichnen als unauslöschliche Tinte (die Zeuge werden vorher mit Natriumcarbonat- und Gummilösung getränkt und getrocknet), sowie mit gewissen anderen Zusätzen als Haarfärbemittel Verwendung.

Ein Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber, auf welchem die Verbindung schwarze Flecke erzeugt. Diese Reaktion dient zum Nachweis des Ozons (s. Ozon S. 49).

#### Sauerstoffsalze des Silbers.

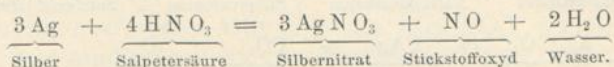
Silbersulfat. Silbernitrat.

**Silbersulfat**, schwefelsaures Silber, Argentisulfat, Argentum sulfuricum,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , wird durch Auflösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten:



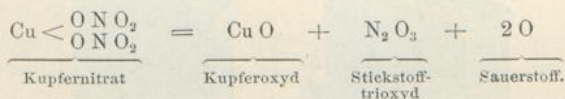
Das Silbersulfat bildet kleine, rhombische Prismen, welche von 90 Th. Wasser gelöst werden.

**Silbernitrat**, salpetersaures Silber, Argentinitrat, Silber-salpeter, Höllenstein, Argentum nitricum, Lapis infernalis,  $\text{AgNO}_3$ , wird erhalten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure:



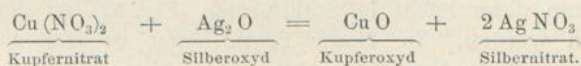
Man verwendet zur Darstellung dieses medicinisch wichtigen Körpers gewöhnlich das kupferhaltige Silber des Handels. Um das Kupfer hieraus abzuscheiden, kann man verschiedene Wege einschlagen:

1. Die durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Lösung von Silber- und Kupfernitrat wird zur Trockene verdampft und hierauf bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Während das Silbernitrat unverändert bleibt, wird das Kupfernitrat unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd und Sauerstoff in Kupferoxyd zersetzt:



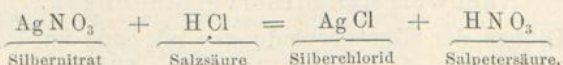
Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, von welchem das Silbernitrat gelöst wird, und dampft nach der Filtration zur Krystallisation ein.

2. Die salpetersaure Lösung des Silbers und Kupfers wird zur Trockene verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser aufgenommen und in der Siedehitze mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd versetzt, welches Kupferhydroxyd, bez. Kupferoxyd niederschlägt:



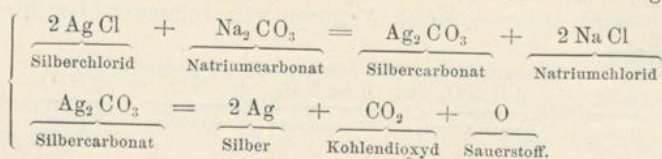
Wird eine Probe des Filtrats durch Ammoniak nicht mehr blau gefärbt, so ist das Kupfer abgeschieden, und das Filtrat stellt eine Lösung von reinem Silbernitrat dar.

3. Die salpetersaure Lösung des Silbers und Kupfers wird, so lange noch ein Niederschlag entsteht, mit Salzsäure oder Natriumchloridlösung versetzt:



das käsig abgeschiedene Silberchlorid mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Natriumcarbonat erhitzt. Hierbei wird zunächst Silbercarbonat gebildet,

welches gegen 200° in Silberoxyd und Kohlendioxyd zerfällt; gegen 300° wird das Silberoxyd unter Sauerstoffabgabe dann in metallisches Silber übergeführt:



Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und das reine Silber von neuem mit Salpetersäure behandelt.

Das Silbernitrat krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, welche von 0,6 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. Es ist löslich in etwa 10 Th. Weingeist und in einem Ueberschuss von Salmiakgeist. Erhitzt man es auf 200°, so schmilzt

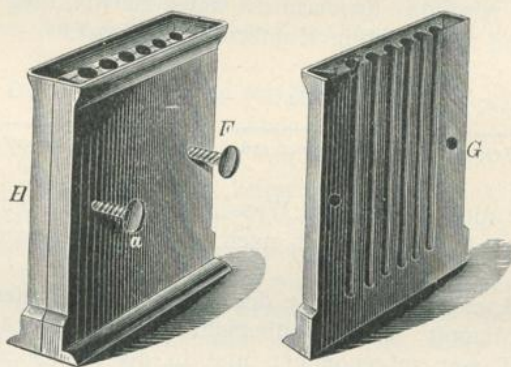


Fig. 53. Höllensteinform aus Stahl.

es und kann dann leicht in Stahlformen (Fig. 53) zu Stängelchen ausgegossen werden. In dieser Form heisst es Höllenstein und wird besonders zum Aetzen benutzt. Um als Aetzmittel milder zu wirken, schmilzt man 1 Th. Silbernitrat und 2 Th. Kaliumnitrat zusammen und giesst das Gemisch gleichfalls zu Stängelchen aus. Dieselben sind unter dem Namen *Argentum nitricum cum Kalio nitrico* oder *Lapis mitigatus officinell.*

#### Nachweis der Silberverbindungen.

Beim Glühen der Silberverbindungen mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme wird ein weisses, glänzendes Silberkorn erhalten.

Aus Silbersalzlösungen fallen

Kalium- oder Natriumhydroxyd dunkelbraunes Silberoxyd,

- Salzsäure oder Natriumchlorid weisses, käsiges Silberchlorid,  
das von Ammoniak leicht gelöst wird,  
Kaliumjodid gelbes Silberjodid, das in verdünntem Ammoniak  
unlöslich ist,  
Kaliumchromat rothes Silberchromat ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), welches sowohl  
von Ammoniak, wie von Salpetersäure leicht gelöst wird.

### Zink.

**Zincum.** Zn = 65.

Zweiwerthig.

Obgleich bereits im Alterthum das Zinkmineral Galmei oder Cadmia bekannt war und zur Herstellung von Messing benutzt wurde, findet sich das metallische Zink erst im 15. Jahrhundert als eigenthümliches Metall erwähnt. Mitte des vorigen Jahrhunderts beginnt dann in England die Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen.

**Vorkommen.** Die hauptsächlichsten Zinkerze sind der Galmei oder Zinkspath (Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Zinksulfid). Unter gewöhnlichem Galmei oder Kieselzinkerz wird ein Zinksilicat haltendes Zinkcarbonat verstanden.

**Gewinnung.** Während früher der Galmei fast ausschliesslich zur Zinkgewinnung benutzt wurde, findet jetzt auch die Zinkblende hierzu Verwendung.

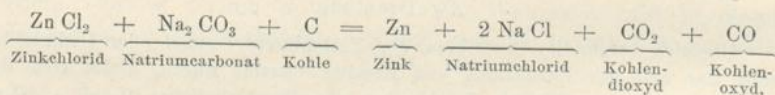
Der Galmei wird zuvor gebrannt (calciniert), wobei Wasser und Kohlendioxyd entweichen und ein unreines Zinkoxyd zurückbleibt. Auch Zinkblende wird zunächst in letzteres übergeführt. Zu dem Zweck zerkleinert man Zinkblende und röstet dieselbe bei allmählich gesteigerter Temperatur in einem Röstofen. Hierbei entweicht Schwefeldioxyd, doch wird ein Theil desselben durch den Luft-sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt, welche mit dem Zinkoxyd Zinksulfat bildet. Die Bildung von Zinksulfat ist ein grosser Uebelstand, da die Abgabe von Schwefelsäure daraus erst bei den höchsten Temperaturen erfolgt.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene unreine Zinkoxyd wird mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Die Destillirgefässe sind mit eisernen Vorlagen verbunden, in welchen sich eine graue, pulverige Masse, der Zinkstaub, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und gegen 10 Proc. Zinkoxyd bestehend, ansetzt. Das überdestillirende Zink ist meist noch mit Cadmium, Arsen, Blei und Eisen verunreinigt. Man befreit es davon, indem man es einer mehrfach wiederholten Destillation unter

wirft, und zwar fängt man den zuerst übergehenden, an Cadmium und Arsen reichen Dampf gesondert auf und verflüchtigt ferner das Zink nicht vollständig, wodurch Blei und Eisen in den Destillirgefässen zurückgehalten werden. Ausser den genannten Verunreinigungen enthält das Zink noch häufig Phosphor.

Um ein chemisch reines Zink, wie ein solches in der Analyse, besonders für den Marsh'schen Apparat zur Prüfung anderer Körper auf Arsen, erforderlich ist, darzustellen, sind mehrere Methoden bekannt:

Man destillirt reines Zinkoxyd mit Kohle, oder erhitzt Zinkchlorid mit Natriumcarbonat und Kohle:



oder reducirt ein Gemenge von reinem Zinkchlorid und Natriumchlorid durch metallisches Natrium, oder endlich zerlegt eine reine Zinkverbindung durch den elektrischen Strom.

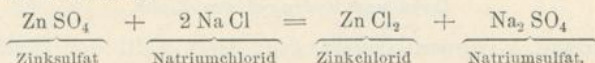
**Eigenschaften.** Das reine Zink ist ein bläulichweisses, stark glänzendes Metall von blättrig-krystallinischem Bruche. Es ist etwas härter als Silber, etwas weniger hart als Kupfer und besitzt das spec. Gew. 6,9—7,2. Es schmilzt bei 413°. In der Kälte, sowie beim Erhitzen über 200° wird es so spröde, dass es mit dem Hammer leicht zertrümmert werden kann. Gegen 1000° verdampft das Zink. Wird es bei Luftzutritt stark erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Licht zu Zinkoxyd, welches sich in lockeren, weissen Flocken niederschlägt und den Namen *Lana philosophica* erhalten hat.

Von reiner, trockener, kohlenstofffreier Luft, auch unter sauerstoff- und luftfreiem Wasser wird das Zink nicht angegriffen. Feuchte und kohlenstoffhaltige Luft bewirkt auf der Oberfläche des Zinks die Bildung einer weissgrauen Schicht von Zinkoxyd, bez. von basischem Zinkcarbonat.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure lösen das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinkchlorid, bez. Zinksulfat. Auch Kalium- oder Natriumhydroxydlösungen nehmen in der Hitze das Zink unter Wasserstoffentwicklung auf, indem sich Zinkoxydkalium, bez. Zinkoxydnatrium bilden. Bei Gegenwart von Eisen oder Platin findet diese Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Verschiedene Metalle, wie Blei, Kupfer, Cadmium, Quecksilber werden aus ihren Salzlösungen durch Zink gefällt.

## Verbindungen des Zinks mit den Halogenen.

Von diesen findet das **Zinkchlorid**, Chlorzink, Zinkbutter, Zincum chloratum,  $\text{ZnCl}_2$ , arzneiliche Verwendung. Wasserfrei wird es durch Erhitzen von Zink in einem Strome trockenen Chlorgases oder durch Destillation von entwässertem Zinksulfat mit Natriumchlorid erhalten:



Man stellt das Zinkchlorid aber meist aus metallischem Zink her.

Zinkabfälle werden in einem eisernen Kessel zum Schmelzen gebracht, die sich bildende Schlacke, welche der Hauptsache nach aus Zinkoxyd und fremden Metalloxyden besteht, abgeschöpft und das flüssige Zink in bereit stehende Gefässe mit kaltem Wasser eingegossen. Es erstarrt zu kleinen, unregelmässigen Gebilden (Körnern, Zincum granulatum).

Man übergiesst dieses gekörnte Zink mit verdünnter Salzsäure, worauf unter Wasserstoffentwicklung Zinkchlorid in Lösung geht:



Durch Verwendung eines Ueberschusses von metallischem Zink verhindert man, dass Blei, Kupfer oder Arsen gelöst werden. Die abgegossene Lösung erwärmt man unter Hinzufügung von etwas Chlorwasser, wodurch das mitgelöste Eisen oxydirt, d. h. das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt wird. Hierauf versetzt man die Lösung mit etwas frisch gefälltem Zinkhydroxyd, wodurch Eisenhydroxyd niedergeschlagen wird:



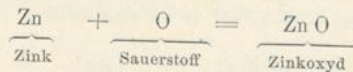
Die von dem Eisenhydroxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann auf freiem Feuer oder im Sandbade vorsichtig zur Trockene verdunstet. Hierbei entsteht durch theilweise Abspaltung von Salzsäure eine kleine Menge basisches Zinkchlorid (Zinkoxychlorid).

Das Zinkchlorid bildet eine weisse, bröcklige, stark ätzend wirkende, sehr zerfliessliche Masse, welche von Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien leicht gelöst wird. Ein kleiner Gehalt an basischem Zinkchlorid liefert mit Wasser eine trübe Lösung, die aber auf Zusatz von Salzsäure sich wieder klärt. Durch viel Wasser wird Zinkoxychlorid abgeschieden. Letzteres entsteht auch durch Vereinigung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd und bildet eine anfangs knetbare, allmählich fest werdende Masse, die als Kitt, besonders in der Zahntechnik, Verwendung findet.

**Zinkjodid**, Jodzink, *Zincum jodatum*,  $\text{ZnJ}_2$ , entsteht beim Erwärmen von Zink mit Jod und Wasser und wird beim Eindampfen wasserfrei in Oktaedern erhalten. Eine Lösung von Zinkjodid, mit Stärkelösung versetzt, bildet die als Reagenz auf salpetrige Säure und freies Chlor benutzte Jodzinkstärkelösung.

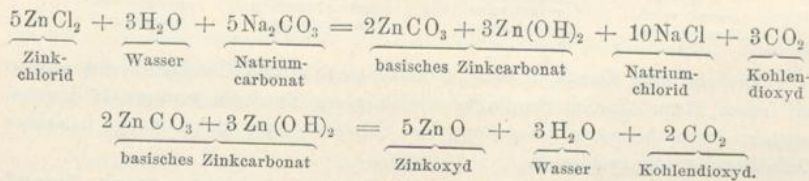
#### Oxyd und Hydroxyd des Zinks.

**Zinkoxyd**, *Zincum oxydatum*,  $\text{ZnO}$ . Mit den Namen *Lana philosophica*, *Nix alba* (daraus *Nihilum album*), *Tutia alexandrina* bezeichnet man unreine Zinkoxyde. In den arzneilichen Gebrauch werden zwei verschiedene Zinkoxyde gezogen: *Zincum oxydatum venale* und *Zincum oxydatum purum*. Ersteres ist ein durch andere Metalloxyde verunreinigtes Zinkoxyd, welches zur Herstellung von Streupulvern, Zinksalbe, Zinkpasta Verwendung findet und durch Verbrennen des rohen käuflichen Zinks



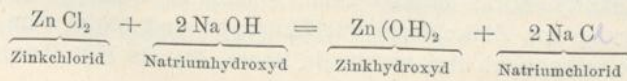
dargestellt wird. Es heisst auch Zinkweiss, Zinkblumen, *Flores Zinci* und dient mit Bleiweiss und Firniss vermisch zur Anstrichfarbe.

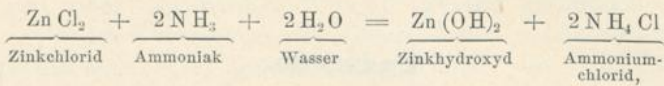
Das reine, als innerliches Arzneimittel gebrauchte Zinkoxyd besitzt eine gelblich-weiße Farbe und wird durch Fällen einer reinen Zinksalzlösung mit Natriumcarbonat und Erhitzen des niedergeschlagenen basischen Zinkcarbonats, bis Wasser und Kohlensäure entwichen sind, dargestellt:



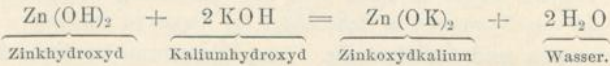
Das Zinkoxyd hat die Eigenschaft, beim Erhitzen eine gelbe Farbe anzunehmen, welche beim Erkalten verschwindet und in eine fast weiße Farbe übergeht.

**Zinkhydroxyd**, Zinkoxydhydrat,  $\text{Zn(OH)}_2$ , entsteht beim Versetzen von Zinksalzlösungen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak:





als ein weisser, gallertartiger Niederschlag, welcher von einem Ueberschuss des Fällungsmittels auf das Leichteste zu Zinkoxydkalium, -natrium oder -ammonium gelöst wird:



#### Sauerstoffsalze des Zinks.

**Zinksulfat**, schwefelsaures Zink, Zinkvitriol, Zincum sulfuricum, Vitriolum Zinci,  $\text{ZnSO}_4$ . Ein unreines Zinksulfat (Zincum sulfuricum crudum) erhält man durch Auslaugen gerösteter Zinkblende mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

Das reine Zinksulfat wird durch Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure:



dargestellt, wobei man die bei der Gewinnung von Zinkchlorid aus rohem Zink besprochenen Reinigungsmethoden berücksichtigt.

Das Zinksulfat krystallisirt mit 7 Mol. Wasser ( $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) und bildet farblose, an trockener Luft langsam verwitternde, in 0,6 Th. Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Krystalle, deren wässrige Lösung einen scharfen Geschmack besitzt und saure Reaktion zeigt.

#### Nachweis der Zinkverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Zinkverbindungen in der Löthrohrflamme einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten nahezu weissen Beschlag von Zinkoxyd.

Aus Zinksalzlösungen fällen

Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak weisses, gallertartiges Zinkhydroxyd, das im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht löslich ist.

Natriumcarbonat weisses, basisches Zinkcarbonat,

Schwefelammonium weisses Schwefelzink (Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ ), das in Essigsäure unlöslich ist, von Salz- oder Schwefel- oder Salpetersäure aber leicht gelöst wird.



**Cadmium.**Cadmium.  $\text{Cd} = 112.$ 

Zweierthig.

Das Cadmium wurde im Jahre 1818 fast gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyd entdeckt.

**Vorkommen und Gewinnung.** Das Cadmium kommt als steter Begleiter des Zinks in der Zinkblende und dem Galmei vor und findet sich bei der Zinkdestillation in den zuerst übergehenden Antheilen des Zinks. Das cadmiumhaltige Zink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt (Zink bleibt in Lösung), das gelbe Schwefelcadmium nach dem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser von neuem in verdünnter Säure gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt und nach dem Trocknen, mit Kohle gemengt, durch Glühen reducirt.

Aus Schwefelcadmium,  $\text{CdS}$ , besteht das seltene Mineral Greenockit.

**Eigenschaften.** Das Cadmium bildet ein zinnweisses, glänzendes Metall vom spec. Gew. 8,6 bis 8,7. Es schmilzt bei  $315^{\circ}$  und siedet bei  $860^{\circ}$ . An der Luft wird Cadmium nur wenig verändert. Erhitzt, verbrennt es mit braunem Rauch zu Cadmiumoxyd. Gegenüber Lösungsmitteln verhält es sich ähnlich wie Zink. Aus seinen Lösungen wird es durch Zink gefällt. Die in Cadmiumsalzlösungen mit Hilfe von Kalium- oder Natriumhydroxyd bewirkten weissen Niederschläge von Cadmiumhydroxyd werden — im Gegensatz zu Zink — von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst.

Von den Salzen des Cadmiums wird

**Cadmiumsulfat**, schwefelsaures Cadmium, Cadmium sulfuricum,  $\text{CdSO}_4$ , ähnlich dem Zinksulfat, in der Augenheilkunde benutzt. Man stellt das Salz dar durch Auflösen von Cadmiummetall in verdünnter Schwefelsäure (welcher zweckmässig eine kleine Menge Salpetersäure beigemischt ist).

Das Salz wird in grossen, farblosen, wasserhaltigen Krystallen erhalten, welche von Wasser mit saurer Reaction gelöst werden.

**Nachweis der Cadmiumverbindungen.**

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Cadmiumverbindungen in der Löthrohrflamme einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd.

Aus Cadmiumsalzlösungen fällen

Kalium- oder Natriumhydroxyd weisses Cadmiumhydroxyd das im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht löslich ist, Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid, das von kalten verdünnten Säuren nicht aufgenommen wird.

### Blei.

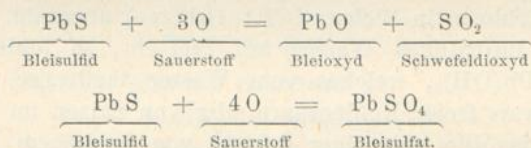
**Plumbum.** Pb = 206,5.

Zweiwerthig.

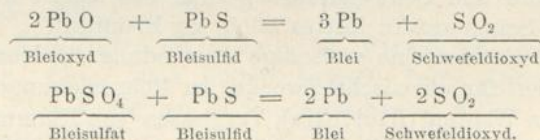
Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

**Vorkommen.** Das Blei kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, sehr selten aber in gediegenem Zustande, meist als Schwefelverbindung, Bleiglanz. Seltener natürlich sich findende Bleiverbindungen sind das Vitriolbleierz,  $\text{PbSO}_4$ , das Weissbleierz,  $\text{PbCO}_3$ , Rothbleierz,  $\text{PbCrO}_4$ , Gelbbleierz ( $\text{PbMoO}_4$ ) u. a.

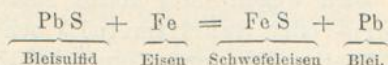
**Gewinnung.** Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz, welcher in Flammöfen unter Luftzutritt erhitzt wird. Hierbei entsteht ein Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unverändertem Bleisulfid:



Man erhitzt unter Luftabschluss stärker oder schmilzt unter Zugabe von Kohle in Schachtöfen nieder. Hierbei wirken Bleioxyd, Bleisulfat und Bleisulfid derartig auf einander, dass unter Entweichen von Schwefeldioxyd metallisches Blei erhalten wird:

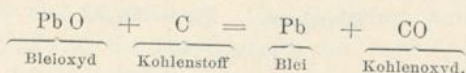


Man nennt diese Art der Gewinnung Röstarbeit, während unter Niederschlagarbeit folgendes Verfahren gebräuchlich war: Zerkleinerter Bleiglanz wird mit gekörntem Roheisen in Schachtöfen niedergeschmolzen, wobei Schwefeleisen neben metallischem Blei gebildet wird:



Das metallische Blei sammelt sich, auf die eine oder andere Art gewonnen, am Boden des Ofens an und wird durch einen Kanal („Stich“) abgelassen. Da es meist kleine Mengen Silber enthält, wird es häufig auf dieses Edelmetall verarbeitet (s. Silbergewinnung, S. 176).

Chemisch rein gewinnt man das Blei durch Erhitzen von reinem Bleioxyd oder Bleicarbonat mit Kohle:



**Eigenschaften.** Das Blei bildet ein bläulich graues, auf frischer Schnittfläche stark glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall vom spec. Gew. 11,37. Es schmilzt bei 334–335° und erstarrt beim langsamen Erkalten in regelmässigen Oktaedern. An trockener reiner Luft wird das Blei nicht verändert, an feuchter oder kohlen-säurehaltiger Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht von Bleioxydul ( $\text{Pb}_2\text{O}$ ), bez. mit einer grauweissen Schicht von basischem Bleicarbonat. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, so entsteht zunächst ein Gemenge von Bleioxydul und Bleioxyd (Bleiasche), das bei längerem Erhitzen in Bleioxyd (Bleiglätte) übergeht.

Wirkt lufthaltiges Wasser auf Blei ein, so bildet sich Blei-hydroxyd  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , welches vom Wasser theilweise gelöst wird. Bei Gegenwart freier Kohlensäure oder von Salzen im Wasser überzieht sich das Blei mit einer Schicht von basischem Bleicarbonat oder auch Bleisulfat, welcher Ueberzug dann das Blei vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. Es können daher Bleiröhren als Leitungsröhren für Trinkwasser, in welchem sich Kohlensäure und Sulfate gelöst befinden, sehr wohl verwendet werden.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Metall nur wenig an, verdünnte Salpetersäure löst es leicht zu Bleinitrat.

Das Blei findet eine vielseitige Anwendung zur Herstellung von Siedepfannen für chemische Zwecke, zu Röhrenleitungen, zum Verpacken von Waaren (Bleifolie), Vergiessen von Klammern in Stein, zur Herstellung von Schrot, sowie auch besonders zur Darstellung technisch und medicinisch wichtiger Bleiverbindungen.

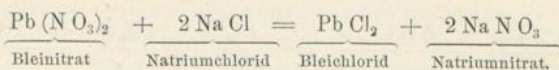
Zur Bereitung von Schrot setzt man dem Blei in geringer Menge Arsen zu, welches dem Blei Härte und die Fähigkeit ertheilt, runde Tropfen zu bilden. — Eine aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon bestehende Legirung wird wegen ihrer Härte zum Guss von Buchdrucklettern (Lettern- oder Schriftmetall) benutzt. Eine Legirung aus gleichen Theilen Blei und Zinn schmilzt schon bei 186°

und wird daher unter der Bezeichnung Schnellloth zum Löthen angewendet.

#### Verbindungen des Bleis mit den Halogenen.

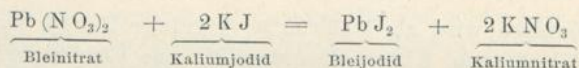
Bleichlorid. Bleijodid.

**Bleichlorid**, Chlorblei,  $\text{PbCl}_2$ , findet sich in der Natur als Cotunnit und wird künstlich durch Fällen concentrirter Bleisalzlösungen mit Salzsäure oder Natriumchlorid als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten:



Das Bleichlorid ist in 30 Th. kochenden Wassers löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus.

**Bleijodid**, Jodblei, Plumbum jodatum,  $\text{PbJ}_2$ , wird durch Fällen einer Lösung von 1 Th. Bleinitrat in 20 Th. Wasser mit einer solchen von 1 Th. Kaliumjodid in 10 Th. Wasser:



als ein citronengelber Niederschlag erhalten.

#### Oxyde des Bleis.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff zu

- $\text{Pb}_2 \text{O}$  Bleioxydul (Bleisuboxyd),
- $\text{Pb O}$  Bleioxyd,
- $\text{Pb}_2 \text{O}_3$  Bleisesquioxyd,
- $\text{Pb}_3 \text{O}_4$  Mennige,
- $\text{Pb O}_2$  Bleisuperoxyd.

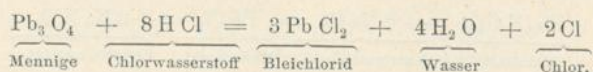
Von diesen Verbindungen sind das Bleioxyd und die Mennige pharmaceutisch wichtig.

**Bleioxyd**, Bleiglätte, Silberglätte, Plumbum oxydatum, Lithargyrum,  $\text{PbO}$ , wird hüttenmännisch beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnen (s. Silbergewinnung S. 176). Die abfließenden Massen werden nach dem Erkalten gepulvert und geschlämmt. Das früher unter dem Namen Massicot als gelbe Malerfarbe geschätzte Bleioxyd kann durch vorsichtiges Erhitzen von Bleicarbonat dargestellt werden.

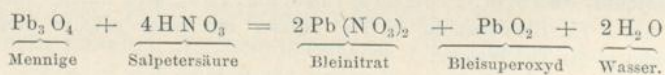
Das Bleioxyd ist ein gelbes bis gelbrothes Pulver, welches beim Erwärmen sich braunroth färbt. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch. Das spec. Gew. beträgt gegen 9,3. Das Bleioxyd wird zur Darstellung

verschiedener Bleisalze, von Bleipflaster, zur Bereitung von Krystallglas, zur Glasur von Thonwaaren u. s. w. benutzt.

**Mennige**, Minium,  $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ , erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem Bleioxyd in Flammöfen bei Luftzutritt bis zur schwachen Rothgluth (auf ca.  $300^\circ$ ). Die Mennige bildet ein schön rothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Mit Salzsäure übergossen, bildet Mennige unter Entwicklung von Chlor weisses, krystallinisches Bleichlorid:



Von Salpetersäure wird Mennige theilweise gelöst, indem Bleinitrat entsteht und braunes Bleisuperoxyd zurückbleibt:

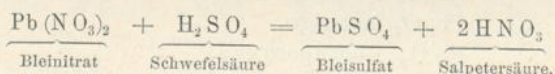


Die Mennige wird als Malerfarbe (Pariser Roth), zur Herstellung von Glasflüssen, Kitten (Mennigekitt, aus Firniss und Mennige bestehend), zur Bereitung von Pflastern u. s. w. benutzt.

#### Sauerstoffsalze des Bleis.

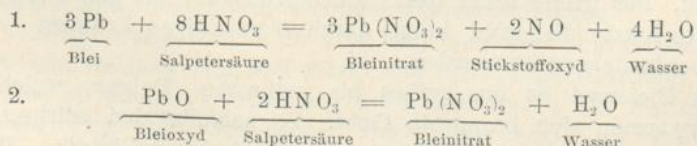
Bleisulfat. Bleinitrat. Bleicarbonat und bas. Bleicarbonat.

**Bleisulfat**, schwefelsaures Blei, *Plumbum sulfuricum*,  $\text{PbSO}_4$ , kommt natürlich vor als Vitriolbleierz und wird künstlich erhalten durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure:



Das Bleisulfat wird von Natronlauge und von einer ammoniakhaltigen Lösung von weinsaurem Ammonium leicht gelöst. Es findet als weisse Deckfarbe Verwendung.

**Bleinitrat**, salpetersaures Blei, *Plumbum nitricum*,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten;



und bildet farblose, wasserlösliche Krystalle.

**Bleicarbonat**, kohlensaures Blei, *Plumbum carbonicum*,  $\text{PbCO}_3$ , findet sich in der Natur als Weissbleierz und wird künstlich durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Ammoniumcarbonat dargestellt. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

**Basisches Bleicarbonat**, basisch kohlensaures Blei, Bleiweiss, *Cerussa*, *Plumbum hydrico-carbonicum*. Das zur Herstellung von Bleiweissalbe und -pflaster benutzte, besonders aber für die Bereitung von weisser Oelfarbe (Bleiweiss mit Firniss verrieben) wichtige basische Bleicarbonat besitzt keine gleichmässige Zusammensetzung. Annähernd entspricht es dem Formelausdruck  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ . Es wird nach verschiedenen Verfahren dargestellt, von welchen

1. das holländische das älteste ist.

Spiralförmig zusammengerollte Bleibleche werden in mit Essig theilweise gefüllte Thontöpfe gebracht, letztere mit einer Bleiplatte verschlossen und einige Wochen in besonderen hölzernen Kammern (Loogen) mit Pferdemit und Gerberlohe oder Lohe allein umgeben. Nur solcher Mist und solche Lohe können verwendet werden, die noch in lebhafter Zersetzung (Gährung) begriffen sind, wobei unter Erwärmung Kohlensäure entwickelt wird. Das Blei wird hierdurch zunächst in basisch-essigsäures Blei umgewandelt, das durch die Einwirkung der Kohlensäure in basisch-kohlensaures Blei übergeht. Dieses überzieht die Bleirollen mit einer dicken weissen Kruste, welche sich abklopfen lässt.

2. Das englische oder französische Verfahren besteht in Folgendem:

Eine durch Behandeln von essigsäurem Blei (Bleiacetat) mit Bleioxyd hergestellte Lösung von basisch-essigsäurem Blei wird mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich Bleiweiss abscheidet.

3. Das deutsche und österreichische Verfahren:

Man lässt in Kammern, in welchen umgebogene Bleiplatten aufgehängt sind, gleichzeitig Kohlensäure und Essigdämpfe eintreten.

Das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiss besitzt die beste Deckkraft.

Bleiweiss bildet ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke. Es wird von verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen gelöst. 100 Th. Bleiweiss hinterlassen beim Glühen gegen 85 Th. Bleioxyd.

Mit dem Namen Kremser oder Kremnitzer Weiss wird ein Bleiweiss bezeichnet, welches mit Gummiwasser angerührt und in tafelförmige Stücke gepresst ist. Perlweiss ist durch Indigo bläulich gefärbt.

## Nachweis der Bleiverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Bleiverbindungen in der Löthrohrflamme ein weiches Bleikorn und einen hellgelben Beschlag von Bleioxyd.

Aus Bleisalzlösungen fallen:

Schwefelsäure sehr schwer lösliches Bleisulfat, welches von Kalilauge gelöst wird;

Kaliumjodid citronengelbes Bleijodid,

Schwefelwasserstoff braunschwarzes Bleisulfid.

Zink, Eisen und Zinn scheiden aus Bleisalzlösungen metallisches Blei ab (Herstellung des Bleibaums).

**Kupfer.**

**Cuprum.** Cu = 63,2.

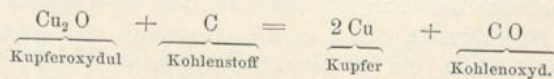
Zweiwerthig.

Das Kupfer ist seit den frühesten Zeiten im gediegenen Zustande bekannt.

**Vorkommen.** Das Kupfer kommt gediegen an verschiedenen Orten der Erde vor, häufiger in Verbindung mit anderen Elementen. Rothkupfererz ist ein Kupferoxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Schwarzkupfererz ein Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ), Kupferglanz ein Kupfersulfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Kupferindig ein Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ). Zu den gemischten Kupfersulfiden gehören die Mineralien Kupferkies,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  und Buntkupfererz,  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ .

Basische Carbonate sind die geschätzten Mineralien Kupferlasur,  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  und Malachit,  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

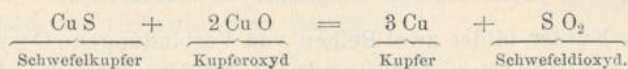
**Gewinnung.** Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Oxyden oder Carbonaten geschieht durch Zusammenschmelzen derselben mit Kohle:



Die schwefelhaltigen Verbindungen des Kupfers machen zur Abscheidung desselben ein umständlicheres Verfahren nothwendig.

Die klein gepochten Erze (Kupferkies, Buntkupfererz) werden zunächst geröstet, wodurch sich das in denselben enthaltene Schwefeleisen zum grössten Theil in Eisenoxyd verwandelt. Das Schwefelkupfer wird hierbei nur wenig verändert. Man schmilzt hierauf das Röstgut mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen, welche das Eisenoxyd aufnehmen, während unter der Schlacke sich eine schwarze geschmolzene Masse, der Kupferstein, ansammelt. Letztere enthält neben Schwefelkupfer Kupferoxyd und nur noch geringe Mengen Schwefeleisen. Durch nochmaliges Glühen unter Zusatz von Rohschlacke wirken Schwefelkupfer und

Kupferoxyd unter Entbindung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Kupfer auf einander ein:



In dem auf diese Weise gewonnenen Rohkupfer sind gegen 90 Proc. Kupfer enthalten. Um kleine Beimengungen von Schwefelkupfer, Blei, Eisen Zink u. s. w. aus dem Rohkupfer abzuschneiden, wird dasselbe einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse in Flammöfen ausgesetzt. Der Schwefel entweicht als Schwefeldioxyd, während begleitende Metalle oxydirt und von der Kieselsäure der Heerdmasse aufgenommen werden. Man nennt dieses Reinigungsverfahren des Kupfers das Garmachen desselben. Das hierbei in kleiner Menge gebildete Kupferoxydul wird durch Hinzufügen von etwas Holzkohlenpulver zum geschmolzenen Metall reducirt.

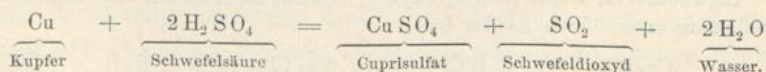
Chemisch reines Kupfer gewinnt man durch Reduktion von reinem Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoff oder Kohlenoxydgas.

**Eigenschaften.** Das Kupfer ist ein hartes, rothes, stark glänzendes, sehr dehnbares Metall, dessen specifisches Gewicht 8,94 beträgt, und welches gegen 1300° schmilzt. Es nimmt beim Schmelzen Gase auf, die beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder entweichen (Spratzen des Kupfers). An trockener Luft hält sich Kupfer unverändert; an feuchter kohlenensäurehaltiger Luft überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer (Patina oder Kupferrost, fälschlich Grünspan genannt). (Wirklicher Grünspan besteht aus basisch-essigsäurem Kupfer.)

Beim Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoffgas bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, die sich beim Hämmern in Blättern löst (Kupferhammerschlag).

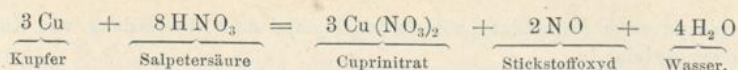
Bei Luftabschluss wird Kupfer von verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst; dasselbe ist auch bei der Essigsäure und anderen organischen Säuren der Fall. Man kann daher essigsäurehaltende Speisen, saure Pflanzensäfte oder dergleichen in kupfernen Gefäßen kochen, wobei Kupfer nicht aufgenommen wird. Lässt man aber die sauren Stoffe in den kupfernen Gefäßen erkalten, so wird, indem die Luft wieder ungehindert hinzutreten kann, Kupfer selbst von schwachen Säuren gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



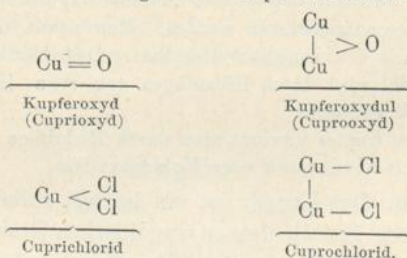
Von Salpetersäure wird Kupfer unter Entbindung von Stickstoffoxyd aufgenommen:





Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxyd- oder Cuprerverbindungen und Oxydul- oder Cuproverbindungen. Erstere enthalten im Molekül die zwei Werthigkeitseinheiten des Kupfers an andere Elemente gebunden; in den Cuproverbindungen sind Kupferatome auch unter sich verbunden:

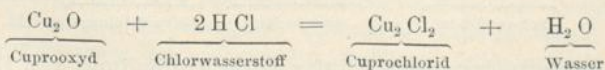
Cuprerverbindungen:      Cuproverbindungen:



Das Kupfer findet eine weitgehende Anwendung zur Herstellung von Draht, Blech, von Kesseln, Maschinentheilen, Röhren, Destillirblasen, Münzen u. s. w. Es wird benutzt als Zusatz zu weicheren Metallen, um denselben eine grössere Härte zu verleihen, so dem Silber. Andere wichtige Kupferlegirungen sind das gelbe Messing (70 Th. Kupfer, 30 Th. Zink), das rothe Messing oder Tomback (85 Th. Kupfer, 15 Th. Zink), die Bronze (aus wechselnden Mengen Kupfer und Zinn, zuweilen unter Zusatz von Zink und Blei bestehend). Zu den Bronzearten gehören das Glockenmetall (78 Th. Kupfer, 22 Th. Zinn), Kanonenmetall (90 Th. Kupfer, 10 Th. Zinn), Kunstbronze (86,6 Th. Kupfer, 6,6 Th. Zinn, 3,3 Th. Zink, 3,3 Th. Blei). Phosphorbronze besteht aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5 bis 0,75 Th. Phosphor und bildet eine sehr harte Legirung. Bekannt ist auch die Verwendung des Kupfers zu galvanoplastischen Abdrücken (Kupfer wird auf galvanischem Wege auf plastischen Bildwerken niedergeschlagen).

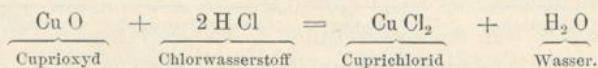
#### Verbindungen des Kupfers mit den Halogenen.

**Cuprochlorid**, Kupferchlorür,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , entsteht beim Lösen von Cuprooxyd in Salzsäure unter Abschluss der Luft:



und bildet ein weisses, an der Luft sich grün färbendes Krystallpulver.

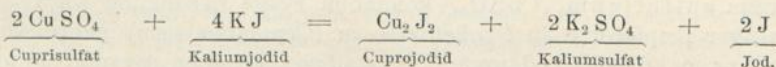
**Cuprichlorid**, Kupferchlorid, *Cuprum chloratum* s. *bichloratum*,  $\text{Cu Cl}_2$ , wird durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten:



Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und bildet an feuchter Luft zerfliessliche, grüne Prismen, die von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden.

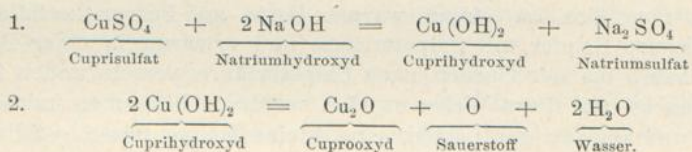
Die Bromverbindungen des Kupfers entsprechen den Chlorverbindungen desselben, hingegen ist von den Jodverbindungen nur das

**Cuprojodid**, Kupferjodür,  $\text{Cu}_2 \text{J}_2$ , als ein weisses, luftbeständiges Pulver bekannt. Versetzt man eine Cuprisalzlösung mit Kaliumjodid, so scheidet sich nicht das zu erwartende Cuprijodid ab, sondern es entsteht Cuprojodid unter Abspaltung von Jod:



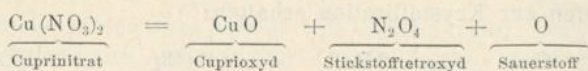
#### Oxyde des Kupfers.

**Cuprooxyd**, Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2 \text{O}$ , scheidet sich als rothes Pulver ab beim Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Alkalilauge versetzten Lösung von Cuprisulfat. Diese Reaction ist in der Weise zu erklären, dass das mit Alkalilauge aus Cuprisulfat abgeschiedene Cuprihydroxyd reducirt wird, d. h. Sauerstoff abgiebt, welcher zur Oxydation des Traubenzuckers dient:

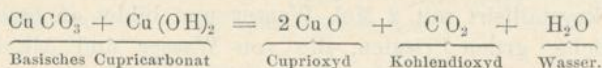


Das aus einer Cuprisalzlösung durch Alkalihydroxyd sich abscheidende Cuprihydroxyd ist in weinsauren Salzen, Glycerin oder anderen organischen Körpern löslich. Eine mit Hilfe von weinsaurem Salz hergestellte alkalische Lösung des Cuprihydroxyds ist als Fehling'sche Lösung bekannt. Dieselbe bleibt beim Kochen für sich unverändert, scheidet aber, mit Traubenzucker erhitzt, Cuprooxyd ab und dient daher auch zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Zucker in Flüssigkeiten (im Harn u. s. w.).

**Cuprioxyd**, Kupferoxyd,  $\text{CuO}$ , entsteht beim Erhitzen von Cuprinitrat bis zur schwachen Rothgluth:



oder beim Glühen von basischem Cupricarbonat:



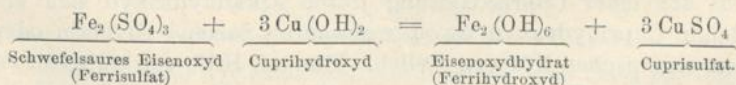
Das Cuprioxyd bildet ein braunschwarzes Pulver, welches bei der Analyse organischer Körper (s. Elementaranalyse) Verwendung findet.

#### Sauerstoffsalze des Kupfers.

Cuprisulfat. Cuprinitrat. Basisches Cupricarbonat.

**Cuprisulfat**, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, *Cuprum sulfuricum*,  $\text{CuSO}_4$ , kommt in Folge Zersetzung schwefelhaltiger Kupfererze in Grubenwässern (Cementwässern) gelöst vor, woraus es durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann. Man kann das Sulfat auch aus den schwefelhaltigen Kupfererzen gewinnen, indem man dieselben vorsichtig röstet und mit Wasser auszieht. Beim Eindampfen krystallisirt zunächst Kupfervitriol mit nur Spuren Eisenvitriol aus, während die Hauptmenge des letzteren in den Mutterlaugen bleibt. Zur Ueberführung eines unreinen metallischen Kupfers in das Sulfat erhitzt man jenes mit Schwefel, röstet das gebildete Schwefelkupfer und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure.

Um aus rohem Kupfervitriol das reine Salz darzustellen, befeuchtet man das an einem warmen Orte zu Pulver zerfallene schwefelsaure Kupfer mit Salpetersäure und erwärmt in einer Porcellanschale, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden ist. Das Eisen ist auf diese Weise oxydirt worden. Löst man nun in Wasser und fügt zu der Lösung eine kleine Menge frisch gefällten Cuprihydroxyds, so wird das Eisen niedergeschlagen:



Das Filtrat liefert, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft, reinen Kupfervitriol.

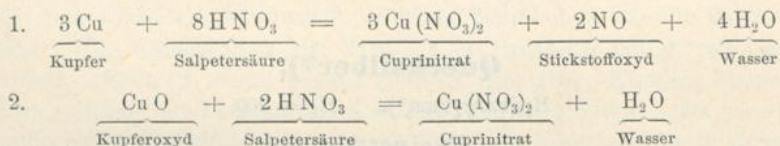
Das Cuprisulfat krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in durchsichtigen, blauen Krystallen, welche an trockener Luft nur wenig verwittern,

von 3,5 Th. kalten und 1 Th. siedenden Wassers gelöst werden und in Weingeist nicht löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit überschüssigem Ammoniak eine tief dunkelblaue Färbung, welche von der Bildung eines Cuprisulfat-Ammoniaks herrührt. Versetzt man die Lösung desselben mit starkem Weingeist, so scheiden sich durchsichtige, lasurblaue Krystalle von der Zusammensetzung ( $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) ab, welche Verbindung unter der Bezeichnung *Cuprum sulfuricum ammoniatum* ehemals officinell war.

Ein anderes, Cuprisulfat enthaltendes, zu Augenwässern benutztes Präparat ist der Kupferalaun, *Cuprum aluminatum* (auch *Lapis divinus*, Heiligenstein genannt).

Zur Bereitung desselben werden 16 Th. Kalialaun, 16 Th. Cuprisulfat und 16 Th. Kaliumnitrat in fein gepulvertem Zustande gemischt und durch mässiges Erhitzen in einer Porcellanschale geschmolzen, worauf man diese vom Feuer entfernt, eine vorher. bereitete Mischung von 1 Th. gepulverten Kamphers mit 1 Th. fein gepulverten Kalialauns durch Rühren beimengt, das Ganze zu Stäbchen oder auf eine kalte Platte ausgiesst und in letzterem Falle die erkaltete Masse in Stücke zerbricht. Diese sind grünlich blau gefärbt und in 16 Th. Wasser bis auf einen kleinen Rückstand löslich.

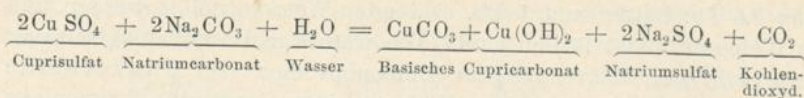
**Cuprinitrat**, salpetersaures Kupfer, *Cuprum nitricum*,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , wird dargestellt durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure:



und Eindampfen der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung zur Krystallisation.

Das Cuprinitrat krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und bildet blaugrüne, zerfliessliche Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

**Basisches Cupricarbonat**, basisch-kohlensaures Kupfer, *Cuprum subcarbonicum*,  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Das besonders im Ural und in Sibirien vorkommende schön grüne Kupfermineral, welches der vorstehenden Zusammensetzung entspricht, heisst Malachit. Auch der auf metallischem Kupfer bei feuchter, kohlen-säurereicher Luft sich bildende grüne Ueberzug besitzt die gleiche Zusammensetzung, sowie der durch Versetzen einer warmen Kupfer-salzlösung mit Natriumcarbonat entstehende Niederschlag:



Der Niederschlag bildet getrocknet ein blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren und von Ammoniak leicht gelöst wird.

#### Nachweis der Kupferverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Kupferverbindungen in der Löthrohrflamme rothes metallisches Kupfer. In der Oxydationsflamme wird die Phosphorsalzperle (vergl. Ammoniumphosphate S. 148) heiss grün, nach dem Erkalten hellblau gefärbt. Durch die flüchtigen Kupferverbindungen wird die nicht leuchtende Flamme grün oder blau gefärbt.

In Kupfersalzlösungen getaucht, überzieht sich ein blanker Eisenstab mit rothem, metallischem Kupfer.

Kupfersalzlösungen werden durch überschüssiges Ammoniak tief dunkelblau gefärbt, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Der Niederschlag (Kupfersulfid, CuS) wird von Salpetersäure und von Kaliumcyanid gelöst.

### Quecksilber\*).

Hydrargyrum\*). Hg = 200.

Zweiwerthig.

Das Quecksilber war schon im Alterthum, doch später als Gold und Silber bekannt.

**Vorkommen.** Das Quecksilber kommt nur selten gediegen in der Natur vor: als Jungfern-Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen in das Gestein eingesprengt, meist in Verbindung mit anderen Elementen, besonders mit Schwefel als Zinnober. Quecksilberhornerz ist eine Chlorverbindung,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Coccinit eine Jodverbindung.

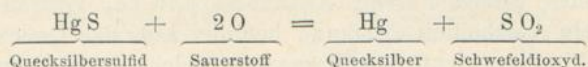
Die Hauptfundorte des Zinnobers sind Almadén in Spanien,

\*) Aus dem deutschen Wort „queck“ oder „quick“ (lebhaft, regsam) und „Silber“ abgeleitet, bedeutet es somit dasselbe, was der frühere lateinische Name *Argentum vivum* besagt. Dem Griechischen entlehnt ist die Bezeichnung *Hydrargyrum* (*ὕδωρ* (hydor) Wasser und *ἀργυρος* (argyros) Silber).

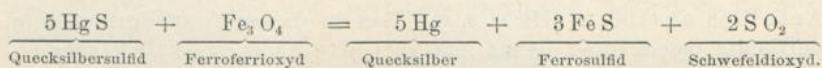
Idria in Krain, einige Gegenden Steiermarks, Kärntens, Ungarns, sowie verschiedene Orte in Peru, Californien und Mexiko.

**Gewinnung.** Aus dem Zinnober wird das Metall auf verschiedene Weise abgeschieden:

1. Das zinnoberhaltige Gestein wird in Oefen geröstet, welche mit Verdichtungskammern für das dampfförmig entweichende Metall in Verbindung stehen. Durch den Sauerstoff der zugeleiteten Luft verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu Schwefeldioxyd:



2. Man versetzt den Zinnober mit Eisenhammerschlag (Ferroferrioxyd) und erhitzt ihn in glockenförmigen Oefen. Es entweichen hierbei Quecksilberdämpfe und Schwefeldioxyd, während Schwefel-eisen zurückbleibt:



3. Das zinnoberhaltige Erz mischt man mit Aetzkalk und destillirt aus eisernen Retorten. In diesen bleiben Calciumsulfid, Calciumsulfat und Calciumsulfat zurück.

Die Versendung des Quecksilbers geschieht zumeist in schmiedeeisernen Flaschen, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr. Das Quecksilber des Handels ist niemals völlig rein und enthält gegen 2 Proc. fremde Metalle, wie Blei, Kupfer, Wismut, Zinn, Silber, auch Staub und andere Unreinigkeiten. Um es von letzteren zu befreien, lässt man es durch ein Filter laufen, in dessen Spitze ein kleines Loch gestochen ist. Enthält das Quecksilber fremde Metalle, so bildet sich auf der Oberfläche ein graues Häutchen, welches aus Amalgamen, Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen, besteht. Zwecks Reinigung giesst man das Quecksilber in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht kalter Salpetersäure, oder schüttelt es mit Chromsäure- oder Ferrichloridlösung oder Schwefelsäure. Man spült das Metall hierauf mit Wasser ab, trocknet mit Fliesspapier und presst durch Leder. Eine nochmalige, vorsichtig geleitete Destillation ist gleichfalls von Vortheil.

**Eigenschaften.** Das Quecksilber ist ein flüssiges, stark silberglänzendes Metall vom spec. Gew. 13,5959 bei 0° und 13,573 bei 15°. Bei -39,4° wird es fest und bildet dann eine schmied- und hämmerbare, aus Oktaedern bestehende Masse. Bei 360° siedet es und bildet einen farblosen Dampf. Auch schon bei weit niedrigerer, ja

bei mittlerer Lufttemperatur giebt es beträchtliche Mengen Dampf ab. Man muss sich daher hüten, mit Rücksicht auf die Giftigkeit der Quecksilberdämpfe das Metall im Zimmer zu verschütten.

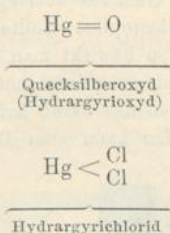
Sauerstoff der Luft verändert reines Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber Quecksilber bis nahe der Temperatur seines Siedepunktes, so überzieht es sich mit einer rothen Schicht von Quecksilberoxyd. Schüttelt man Quecksilber anhaltend mit Wasser, Aether, Chloroform, Terpentinöl, so wird es in ein feines, graues Pulver, *Aethiops per se*, verwandelt. In solchem fein vertheilten Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Anzahl pharmaceutischer Präparate, welche durch Verreiben mit einem Fette, einem Pulver oder einem Schleime bereitet werden. Durch Verreiben des Metalles mit Schweinefett entsteht der *Aethiops adiposus* oder das *Unguentum Hydrargyri cinereum* (graue Quecksilbersalbe), durch Verreiben mit Zucker der *Aethiops saccharatus* oder *Mercurius saccharatus*, mit Schwefelantimon der *Aethiops antimonialis* u. s. w. Das in diesen Arzneiformen fein vertheilte Quecksilber nennt man *getödtetes* oder *extingirtes*.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Zusammenreiben mit Schwefel bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, das beim Erwärmen mit Schwefelammon oder durch Sublimation in die rothe Modifikation (*Zinnober*) sich verwandelt.

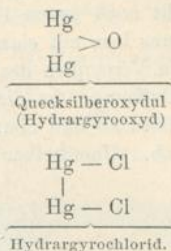
Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird Quecksilber nicht angegriffen; heisse concentrirte Schwefelsäure führt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd je nach der dabei waltenden Temperatur in schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd über. Salpetersäure löst das Metall unter Stickstoffoxydentwicklung in der Kälte zu Oxydul-, in der Hitze zu Oxydsalz. Mit vielen Metallen vereinigt sich das Quecksilber zu festen Körpern, den Amalgamen. Beim Erhitzen derselben wird das Quecksilber wieder verflüchtigt.

Es bildet zwei Reihen von Verbindungen: Die Quecksilberoxyd- oder Hydrargyri-(Mercuri-)Verbindungen enthalten im Molekül die zwei Werthigkeitseinheiten des Metalls an andere Elemente gebunden; in den Quecksilberoxydul- oder Hydrargyro-(Mercuro-)Verbindungen sind Quecksilberatome auch unter sich verbunden:

Hydrargyriverbindungen:



Hydrargyroverbindungen:



Das Quecksilber findet eine weitgehende Anwendung sowohl in medicinischer wie technischer Hinsicht. Der medicinische Gebrauch erstreckt sich besonders auf die Bekämpfung der Syphilis, gegen welche äusserlich die Quecksilbersalbe, innerlich und subcutan viele Quecksilbersalze Verwendung finden. Das Quecksilberchlorür oder Hydrargyrochlorid ist ein wichtiges Heilmittel besonders in der Kinderpraxis.

Die Technik macht in mehrfacher Hinsicht Gebrauch von dem Quecksilber. Es wird zur Füllung von Barometern, Thermometern, beim Ausbringen des Goldes oder Silbers nach der sog. Amalgamir-methode; zur Herstellung verschiedener Amalgame, beim Spiegelbelegen, ferner zur Bereitung von Knallquecksilber und endlich in der Chemie und Physik als wichtiges Hilfsmittel sehr verschiedenartig benutzt.

#### Verbindungen des Quecksilbers mit den Halogenen.

**Hydrargyrochlorid**, Mercurchlorid, Quecksilberchlorür, Calomel, Hydrargyrum chloratum,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , kommt in der Natur vor als Quecksilberhornerz. Die künstliche Darstellung dieser für die Medicin wichtigen Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 4 Th. Quecksilberchlorid werden mit Weingeist besprengt, um beim Zerreiben ein Stäuben zu verhindern, und mit 3 Th. metallischen Quecksilbers innig gemischt. Das Gemisch wird hierauf in bedeckter Schale im Sandbade schwach erwärmt, bis der Weingeist verdampft ist und die graue Farbe sich in eine hellgelbe verwandelt hat. Die letzten Antheile freien Quecksilbers, welches nach obiger Vorschrift sich in geringem Ueberschuss befindet, um das Vorhandensein von unzersetztem Quecksilberchlorid ganz sicher auszuschliessen, sind dann entwichen. Man schüttet hierauf die Masse in einen Kolben, eine Kochflasche oder ein Arzneiglas, so dass bis höchstens zu  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{3}$  das betreffende Gefäss angefüllt wird, und unterwirft die Masse in einem Sandbade der Sublimation.



Das Gefäß wird anfangs bis an den Hals mit Sand umgeben und dieser nach und nach abgestrichen, je höher die Temperatur steigt, so dass schliesslich die Sandschicht noch gegen 1 cm den Inhalt des Gefäßes überragt. Man verschliesst letzteres lose mit einem Kreide- oder Kohlestopfen. Sollte während der Sublimation ein Verstopfen des Halses stattfinden, so bewirkt man mittelst eines Drahtes eine Oeffnung. Ist die Sublimation beendet, so sprengt man den oberen Theil des Gefäßes ab und nimmt nach einigen Tagen das daran haftende Quecksilberchlorür ab. Unmittelbar nach der Sublimation kann man die Entfernung

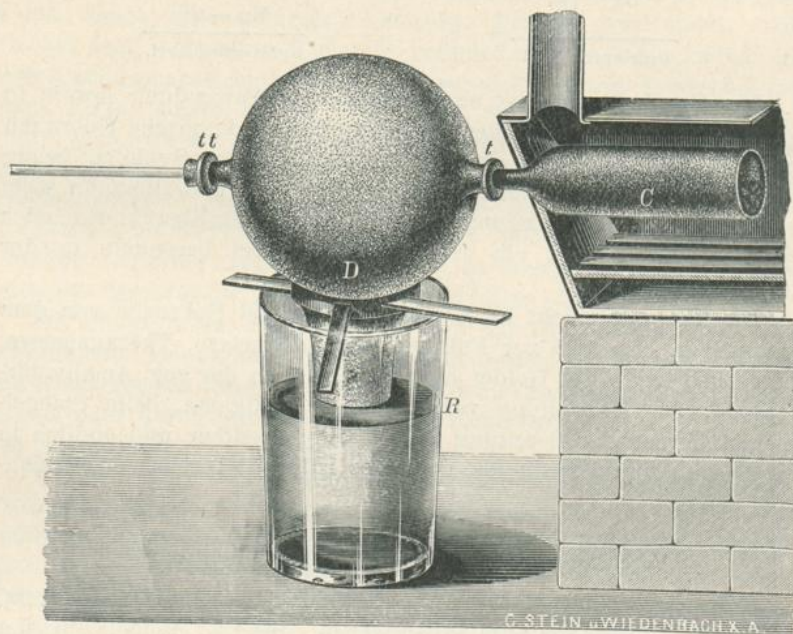
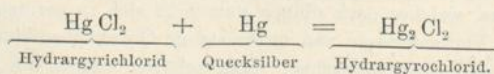


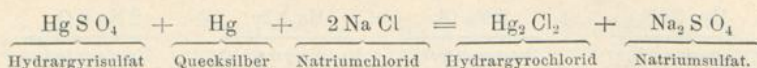
Fig. 54. Apparat zur Darstellung von Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

desselben vom Glase nur schwierig bewirken. Das Quecksilberchlorür wird sodann in einer Reibschale von unglasirtem Porcellan zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, um etwa noch beigemengtes Quecksilberchlorid zu entfernen, und nach dem Auspressen bei gelinder Temperatur und unter Abschluss des Lichtes getrocknet.

Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber wirken im Sinne folgender Gleichung aufeinander:



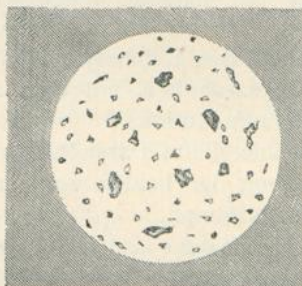
Gewöhnlich benützt man zur Sublimation in den Fabriken ein Gemisch von Hydrargyrisulfat, Quecksilber und Natriumchlorid:



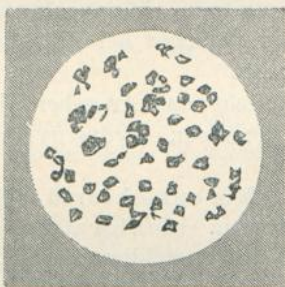
Das durch Sublimation gewonnene Hydrargyrochlorid bildet ein gelblichweisses, bei hundertfünzigfacher Vergrößerung deutlich krystallinisches, fein geschlämmtes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist und beim Erhitzen im Probirrohre sich, ohne



Auf trockenem Wege dargestelltes  
Hydrargyrochlorid.  
150 fache Vergrößerung.



Auf nassem Wege dargestelltes  
Hydrargyrochlorid.  
150 fache Vergrößerung

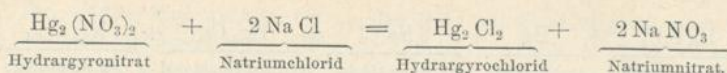


Dampf-Calomel.  
150 fache Vergrößerung.

Fig. 55.

zu schmelzen, verflüchtigt. Wässrige Alkalien schwärzen es unter Bildung von Hydrargyrooxyd. Am Lichte zersetzt es sich langsam unter Ausscheidung von Quecksilber und Bildung von giftigem Hydrargyrichlorid.

2. Darstellung auf nassem Wege. In eine Lösung von 3 Th. Natriumchlorid in 15 Th. Wasser giesst man eine solche von 10 Th. Hydrargyronitrat und 1,8 Th. reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) in 88,5 Th. Wasser ein:



Man darf bei der Fällung nicht umgekehrt verfahren, also nicht die Natriumchloridlösung zu der Quecksilbersalzlösung hinzufügen wollen, weil in diesem Falle die Bildung von basischem Quecksilbersalz erfolgt. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und trocknet ihn nach dem Auspressen bei gelinder Wärme zwischen Fließpapier an einem vor Licht geschützten Orte.

Das auf nassem Wege erhaltene Hydrargyrochlorid ist ein weisses, zartes Pulver, welches durch starken Druck mit dem Pistill im Porcellanmörser ebenfalls gelb wird und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem auf trockenem Wege bereiteten Präparat übereinstimmt.

3. Eine dritte Darstellungsart des Hydrargyrochlorids ist eine Vereinigung der beiden vorgenannten, nämlich diejenige mit Hilfe von Wasserdampf.

Zu dem Zwecke lässt man die mittelst des Sublimirverfahrens entstehenden Calomeldämpfe in einen geräumigen Glas- oder Thonballon eintreten, in welchem von anderer Seite einströmender Wasserdampf das Quecksilberchlorür in sehr fein vertheilter Form niederschlägt (Fig. 54).

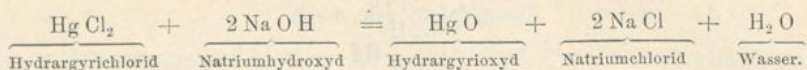
Das solcherart gewonnene Hydrargyrochlorid, Hydrargyrum chloratum vapore paratum, bildet ein weisses, nach starkem Reiben gelbliches Pulver, welches bei 150facher Vergrößerung verzelte Kryställchen zeigt.

Fig. 55 veranschaulicht das Aussehen des nach den drei genannten Methoden gewonnenen Hydrargyrochlorids bei 150facher Vergrößerung.

**Hydrargyrichlorid**, Mercurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum,  $\text{Hg Cl}_2$ . Die Darstellung erfolgt fast ausschliesslich in Fabriken durch Sublimation eines Gemenges von Hydrargyrisulfat und seinem halben Gewichte Natriumchlorid:



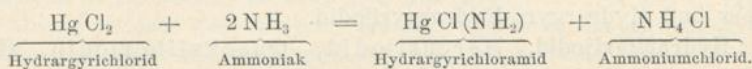
Das Hydrargyrichlorid bildet weisse, durchscheinende, strahligkrystallinische Stücke, welche beim Zerreiben ein weisses Pulver geben, beim Erhitzen im Probirröhre schmelzen und sich verflüchtigen. Hydrargyrichlorid löst sich in 16 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers, 3 Th. Weingeist und 4 Th. Aether. Die wässrige Lösung röthet blaues Lackmuspapier und wird auf Zusatz von Natriumchlorid neutral. Natrium- und Kaliumhydroxyd scheiden aus Hydrargyrichloridlösung gelbes Quecksilberoxyd aus:



Eine zur vollen Ausfällung nicht hinreichende Menge Natriumhydroxyd bewirkt die Bildung von Quecksilberoxychloriden.

Das Hydrargyrichlorid ist ein stark giftiger Körper; seine Verwendung zur Bekämpfung der Syphilis und besonders als Antisepticum bei der Wundbehandlung (Sublimat-Verbandstoffe) ist allbekannt.

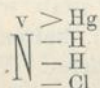
**Hydrargyrichloramid**, Hydrargyriammoniumchlorid, weisses Quecksilberpräcipitat, Hydrargyrum praecipitatum album, entsteht als ein weisser Niederschlag beim Versetzen einer Hydrargyrichloridlösung mit Ammoniak im Sinne folgender Gleichung:



Man pflegt die Verbindung aufzufassen entweder als hervorgegangen durch Ersatz eines Chloratoms des Hydrargyrichlorids durch die Amidgruppe:



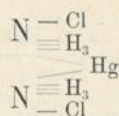
oder als ein Ammoniumchlorid, in welchem 2 Wasserstoffatome durch ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind



Zur Darstellung werden 2 Th. Hydrargyrichlorid in 40 Th. warmen Wassers gelöst und nach dem Erkalten unter Umrühren langsam 3 Th. Ammoniak oder so viel zugegossen, dass letzteres ein wenig vorwaltet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit allmählich mit 18 Th. Wasser ausgewaschen und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Das weisse Quecksilberpräcipitat bildet eine weisse Masse oder ein amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und sich in erwärmter Salpetersäure leicht löst. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak und gelbes Quecksilberoxyd scheidet sich ab.

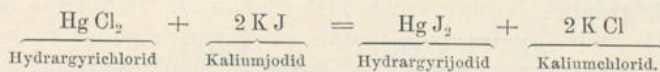
Unter schmelzbarem, weissem Quecksilberpräcipitat wird ein Hydrargyridiammoniumchlorid



verstanden, welches sich beim Erwärmen des Hydrargyriochloramids mit Ammoniumchlorid bildet.

**Hydrargyrojodid**, Mercurjodid, Quecksilberjodür, Hydrargyrum jodatum,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , wird durch Zusammenreiben von metallischem Quecksilber mit Jod oder mit Hydrargyriodid bei Gegenwart von Alkohol, auch durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren erhalten. Es bildet ein gelbes oder gelblichgrünes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Beim Erhitzen oder durch Einwirkung des Tageslichtes zerfällt das Hydrargyrojodid in Quecksilber und Hydrargyro-Hydrargyriodid.

**Hydrargyriodid**, Mercuriodid, Quecksilberjodid, Hydrargyrum bijodatum,  $\text{HgJ}_2$ , entsteht beim Versetzen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses des letzteren:

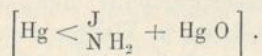


Man giesst eine Lösung von 5 Th. Kaliumjodid in 15 Th. Wasser unter Umrühren in eine solche von 4 Th. Hydrargyriochlorid in 80 Th. Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Das Hydrargyriodid bildet ein scharlachrothes Pulver, welches beim Erhitzen im Probirrohre gelb wird, schmilzt und sich dann verflüchtigt. Es ist in 130 Th. kalten und 20 Th. siedenden Alkohols löslich, nur wenig in Wasser. Von Jodkaliumlösung wird es leicht und nahezu farblos gelöst.

Eine solche Lösung dient als Reagenz auf Alkaloide.

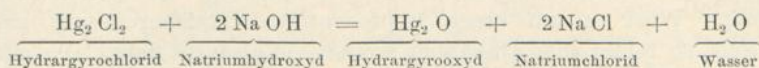
Unter dem Namen Nessler's Reagenz wird eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid unter Beifügung von Kalilauge zum Nachweis von Ammoniak bez. Ammoniumsalzen benutzt. Ammoniak erzeugt in Nessler's Reagenz eine rothbraune Färbung oder einen ebensolchen Niederschlag der Zusammensetzung



Nessler's Reagenz wird bereitet, indem man in eine Lösung von 4 Th. Kaliumjodid in 10 Th. Wasser so lange in kleinen Mengen Quecksilberjodid einträgt, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird. Hierauf giebt man noch 40 Th. Wasser und 80 Th. Kalilauge (26,8 Th. Kaliumhydroxyd und 53,2 Th. Wasser) hinzu und filtrirt die Flüssigkeit nach dem Absetzen durch Glaswolle.

## Oxyde des Quecksilbers.

**Hydrargyrooxyd**, Mercuriooxyd, Quecksilberoxydul, Hydrargyrum oxydulatum,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , wird durch Behandeln von Hydrargyrochlorid mit Natriumhydroxyd dargestellt:



und bildet ein in Wasser und Alkohol unlösliches, sammetschwarzes Pulver von nur geringer Beständigkeit.

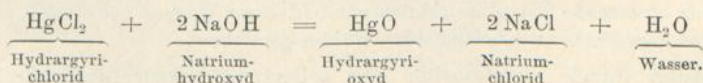
**Hydrargyrioxyd**, Mercuriooxyd, Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum,  $\text{HgO}$ . Die Darstellung kann auf trockenem oder nassem Wege geschehen.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 10 Th. Quecksilber werden in der Wärme in 36 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet, das zurückbleibende basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd zerrieben und in dünner Schicht in einer flachen Porcellanschale ausgebreitet. Letztere wird mit einem Teller oder einer anderen Porcellanschale bedeckt. Sodann erhitzt man unter öfterem Umrühren den Inhalt im Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und an der Innenseite des übergedeckten Tellers sich ein Anflug von sublimirtem Quecksilber zeigt. Den rothen Rückstand zerreibt man nach dem Erkalten mit Wasser in einem unglasirten Porcellanmörser, wäscht auf einem Filter aus und trocknet bei gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes.

Im Grossen gewinnt man das Quecksilberoxyd durch Erhitzen eines Gemenges von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd und so viel Quecksilber, als der in dem Salz enthaltenen Quecksilbermenge entspricht.

Das auf trockenem Wege dargestellte, sog. rothe Quecksilberoxyd bildet ein gelblichrothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen im Probirrohre unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff flüchtig ist.

2. Darstellung auf nassem Wege. 20 Th. einer warmen, 10procentigen Hydrargyriochloridlösung werden unter Umrühren in ein kaltes Gemisch von 6 Th. Natronlauge vom spec. Gew. 1,170 (= 15 Proc.  $\text{NaOH}$ ) und 10 Th. destillirten Wassers eingegossen (nicht umgekehrt) und noch bei einer Temperatur von 30 bis 40° digerirt:



Man lässt absetzen, giesst die alkalische Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf ein Filter, ihn bis zum Aufhören der Chlorreaktion auswaschend. Man trocknet den Niederschlag sodann bei gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes.

Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberoxyd, das Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, bildet ein gelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht gelöst wird. Beim Erhitzen im Probirrohre ist es unter Abspaltung von Quecksilber flüchtig. Wird es mit einer 10 procentigen Oxalsäurelösung geschüttelt, so bildet sich allmählich weisses, oxalsaures Salz. Das auf trockenem Wege dargestellte rothe Quecksilberoxyd wird von Oxalsäurelösung nicht verändert.

#### Sulfide des Quecksilbers.

**Hydrargyrisulfid, HgS.** Es sind zwei verschiedene Schwefelverbindungen des Quecksilbers bekannt, das schwarze und das rothe Schwefelquecksilber. Das schwarze Hydrargyrisulfid, welches unter dem Namen Hydrargyrum sulfuratum nigrum officinell ist, wird dargestellt, indem man metallisches Quecksilber und Schwefel unter gelindem Anwärmen so lange zusammenreibt, bis sich ein gleichmässig schwarzes Pulver bildet, aus welchem man mit Salpetersäure das nicht gebundene Quecksilber auszieht. Der freie Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Bei der Fällung einer Hydrargyrisalzlösung mit Schwefelwasserstoff in starkem Ueberschuss wird gleichfalls schwarzes Hydrargyrisulfid gebildet. Das rothe Hydrargyrisulfid (Zinnober, Cinnabaris) wird meist in der Weise erhalten, dass man das nach vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltene schwarze Schwefelquecksilber mit Ammoniumhydrosulfid oder Kaliumsulfidlösung oder mit überschüssigem Schwefel und Kalilauge in der Wärme behandelt.

300 Th. metallischen Quecksilbers werden mit 114 Th. Schwefelblüthe auf das Innigste verrieben, sodann die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende Masse mit einer Lösung von 75 Th. Kaliumhydroxyd in 400–500 Th. Wasser übergossen und das Gemisch unter stetem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange bei einer Temperatur von gegen 50° (10–12 Stunden) erhalten, bis die Farbe nach und nach in ein feuriges Roth übergegangen ist. Das Gemisch wird hierauf in Wasser gegossen, der sich absetzende Zinnober mehrmals mit frischem Wasser behandelt, sodann völlig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

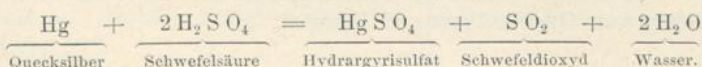
Auch durch Sublimation des schwarzen Schwefelquecksilbers geht dasselbe in die rothe Modifikation des Zinnobers über.

Der künstlich dargestellte Zinnober findet zur Herstellung von Farben, besonders zum Färben von Siegellack u. s. w. Anwendung.

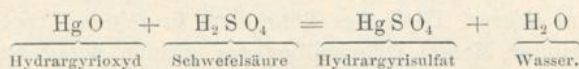
**Sauerstoffsalze des Quecksilbers.**

Hydrargyrisulfat. Hydrargyronitrat. Hydrargyrinitrat.

**Hydrargyrisulfat**, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum sulfuricum oxydatum,  $\text{HgSO}_4$ . Zur Darstellung kocht man 4 Th. Quecksilber mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis eine Probe der Lösung mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt, also kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist:

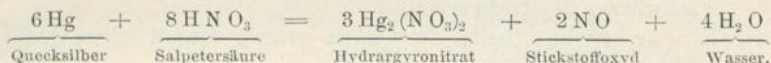


Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Schwefelsäure lässt sich Hydrargyrisulfat erhalten:



Das Salz stellt eine weisse Krystallmasse dar, die beim Erhitzen sich gelb färbt und beim Erkalten wieder weiss wird. Durch Einwirkung von viel Wasser wird die Verbindung in citronengelbes, basisches Salz von der Zusammensetzung  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$  zerlegt, welches früher unter dem Namen Mineralturpeth oder -turpith, Turpethum minerale gebräuchlich war.

**Hydrargyronitrat**, salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Ueberlässt man kalte verdünnte Salpetersäure mit einem Ueberschuss an Quecksilber der Ruhe, so hat sich nach wenigen Tagen die Oberfläche desselben mit Krystallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedeckt:

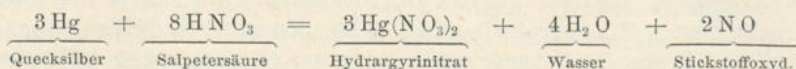


Das Salz bildet farblose, rhombische Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welche in der gleichen Menge warmen Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit klar löslich sind.

Eine mit Hilfe von Salpetersäure bewirkte 10procentige Lösung des Salzes heisst Liquor Bellostii und findet als Aetzmittel, zu Einspritzungen, Waschungen, Verbandwässern Anwendung. Das als Reagenz auf Eiweisskörper gebräuchliche Millon'sche Reagenz ist eine mit Salpetersäure versetzte, Oxydsalz haltende Lösung von Hydrargyronitrat.



**Hydrargyrinitrat**, salpetersaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum nitricum oxydatum,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , entsteht beim Lösen von Quecksilber in überschüssiger heisser Salpetersäure, bis verdünnte Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorruft, also kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist:



Das Salz ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Es wird zur Darstellung von Quecksilberoxyd benutzt.

#### Nachweis der Quecksilberverbindungen.

Wird irgend eine Quecksilberverbindung mit trockener Soda in einem Glasröhrchen erhitzt, so verflüchtigt sich Quecksilber und setzt sich im oberen Theil des Röhrchens in feinen Tröpfchen an, die bei geringer Menge Quecksilber als grauer Belag erscheinen.

Beim Eintauchen eines blanken Kupferbleches in die Lösung eines Quecksilbersalzes überzieht sich das Kupfer mit einem grauen Ueberzuge (von metallischem Quecksilber), welcher beim Reiben metallglänzend wird.

Kalilauge erzeugt in Quecksilberoxydulsalzlösungen eine schwarze Fällung von Quecksilberoxydul, in Quecksilberoxydsalzlösungen eine solche von gelbem Quecksilberoxyd.

Ammoniak ruft in Oxydulsalzlösungen einen schwarzen, in Oxydsalzlösungen einen weissen Niederschlag hervor.

Salzsäure oder Natriumchlorid bewirken in Oxydulsalzlösungen weisse Fällung (Hydrargyrochlorid). Oxydsalzlösungen bleiben unverändert.

Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzlösungen schwarzes Hydrargyrisulfid.

Zinnchlorür scheidet beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber ab.

### Wismut.

**Bismutum.** Bi = 208.

Dreiwertbig.

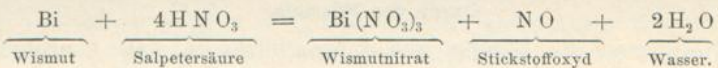
Das Wismut wird zuerst 1530 von Agricola unter dem Namen Bismutum als eigenthümliches Metall beschrieben.

**Vorkommen.** Das Wismut kommt meist gediegen, jedoch ziemlich selten in der Natur vor, hauptsächlich im Granit, Gneis, Glim-

merschiefer und Hornblendenschiefer. Natürlich sich findende Wismutverbindungen sind der Wismutglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , der Wismutocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Kupferwismutglanz ( $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ ) und Tetradymit ( $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ ).

**Gewinnung.** Man schmilzt das Wismut aus dem begleitenden Gestein aus (das Aussaigern des Metalls). Um das solcherart gewonnene Rohmetall von verunreinigenden Metallen zu befreien, schmilzt man jenes nochmals auf einer geneigten, mit Holzfeuer geheizten Eisenplatte langsam nieder und fängt das abfließende reine Metall in flachen eisernen Schalen auf, worin es krystallinisch erstarrt.

**Eigenschaften.** Das Wismut ist ein stark glänzendes, silberweisses, sprödes Metall von eigenthümlich röthlichem Schein und grossblättrig-krystallinischem Gefüge. Es schmilzt bei  $264^\circ$  und verbrennt bei erhöhter Temperatur und Luftzutritt mit bläulicher Flamme. Spec. Gew. 9,8. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erhitzen unter Luftzutritt überzieht es sich mit einer gelben Oxydschicht. Das Wismut ist unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure schon in der Kälte leicht gelöst:

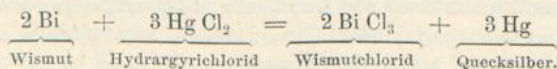


Fügt man viel Wasser zu der Lösung des Wismutnitrats hinzu, so wird ein weisses basisches Salz gefällt.

Das Wismut bildet mit anderen Metallen, namentlich mit Blei und Zinn, niedrigschmelzende, sog. leichtflüssige Legirungen. Diese finden als Schnellloth, zum Abklatschen (Cliehiren) von Holzschnitten u. s. w. Verwendung. Eine Legirung von Kupfer, Blei und Wismut neben anderen Metallen wird als Letternmetall benutzt. Unter Wismutbronze, welche wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem oxydirenden Einfluss der atmosphärischen Luft geschätzt ist, versteht man eine Legirung aus Kupfer, Nickel, Zinn, Blei und Wismut.

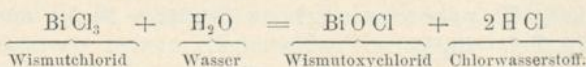
#### Verbindungen des Wismuts mit den Halogenen.

**Wismutchlorid**, Chlorwismut, Bismutum chloratum, Butyrum Bismuti,  $\text{BiCl}_3$ , erhält man beim Erhitzen von Wismut in Chlorgas oder bei der Destillation eines Gemenges von gepulvertem Wismut und Hydrargyrichlorid:



14\*

Es bildet eine weisse, undurchsichtige, schmelz- und destillirbare Masse, welche von viel Wasser in Wismutoxychlorid übergeführt wird:



Die entsprechende Jodverbindung, das

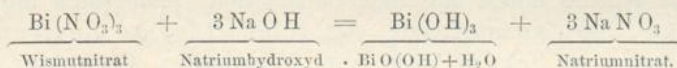
**Wismutoxyjodid**, Bismutum oxyjodatum,  $\text{BiOJ}$ , wird als Antisepticum bei eiternden Wunden u. s. w. benutzt. Es bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver.

**Darstellung.** Man löst 9,5 g krystallisirten Wismutnitrats unter schwachem Erwärmen in 12—15 cem concentrirter Essigsäure und giesst unter Umrühren allmählich in eine Lösung von 3,2 g Kaliumjodid und 5,5 g krystallisirten Natriumacetats in 250 g Wasser ein. Die Wismutlösung erzeugt einen Niederschlag von grünlich-brauner Farbe, welche anfangs in citronengelb übergeht, bei weiterem Zusatz der Wismutlösung aber ziegelroth wird. Man wäscht den Niederschlag auf einem Filter aus und trocknet ihn bei 100°. —

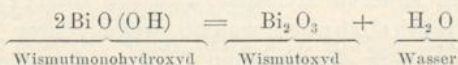
Als Reagenz auf Alkaloide dient eine **Kaliumwismutjodidlösung**, welche, wie folgt, bereitet wird: 15 g basischen Wismutnitrats werden in 200 g Wasser vertheilt, zum Kochen erhitzt, 70 g Kaliumjodid und soviel Salzsäure hinzugefügt, dass eine klare Lösung entsteht.

#### Oxyde des Wismuts.

Giesst man die Lösung von Wismutnitrat in kalte verdünnte Natronlauge langsam ein, so wird nicht das normale Hydroxyd  $\text{Bi(OH)}_3$  gefällt, sondern letzteres geht sogleich unter Wasserabspaltung in  $\text{BiO(OH)}$  über:



Beim Erhitzen des Wismutmonohydroxyds hinterbleibt



**Wismutoxyd**,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , als gelbe Masse, welche in der Glühhitze zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Wismutoxyd entsteht auch beim Schmelzen von Wismuth an der Luft oder beim Erhitzen von Wismutnitrat.

Das Wismutoxyd nimmt hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes zwischen dem Wismutoxydul  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  und der Wismutsäure,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , die mittlere Stelle ein. Das Wismutoxydul entsteht als dunkelgraues Pulver beim Eingiessen eines Gemisches von Wismutchlorid und Zinnchlorür in überschüssige verdünnte Natronlauge. Wismutpentoxyd oder Wismutsäure wird gebildet durch Einwirkung von Chlorgas auf mit starker Kalilauge vertheiltes Wismuthydroxyd.

**Sauerstoffsalze des Wismuts.**

## Wismutnitrat und Basisches Wismutnitrat.

**Wismutnitrat**, salpetersaures Wismut, Bismutum nitricum,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , wird durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure nach dem Eindampfen in grossen, farblosen Tafeln mit 5 Mol. Krystallwasser erhalten.

Das Wismutnitrat findet besonders zur Darstellung des medicinisch wichtigen basisch-salpetersauren Wismuts Verwendung. Man hat daher darauf Rücksicht zu nehmen, dass ein von fremden Metallen, vor allem von Arsen freies Wismut zur Darstellung des Wismutnitrats benutzt wird, oder dass man das Arsen auf geeignete Weise zuvor abscheidet.

Pharm. Germ. II liess zu dem Zwecke das Wismut mit Natriumnitrat schmelzen, wobei neben Wismutoxyd Arsensäure gebildet wurde. Durch Behandeln mit Natronlauge sollte dann die Arsensäure herausgelöst werden.

Nach Pharm. Germ. III reinigt man arsenhaltendes Wismut auf die Weise, dass man dasselbe mit 75–90° warmer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 behandelt, wobei Wismutnitrat in Lösung geht, Arsen zu Arsensäure oxydirt wird und sich als arsensaures Wismut, weil wenig oder gar nicht in verdünnter Salpetersäure oder Wismutnitratlösung löslich, abscheidet.

**Darstellung.** Man füllt einen 500 g-Kolben mit 250 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 (= 33 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) und erwärmt auf dem Wasser- oder im Sandbade auf 80°. Hierauf trägt man nach und nach 50 g grob gepulvertes Wismut in kleinen Mengen ein und unterstützt die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung durch erneutes und, wenn nöthig, verstärktes Erhitzen der Wismutlösung. Man überlässt diese einige Tage der Ruhe, giesst von dem abgeschiedenen arsensauren Wismut klar ab, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Zur Bereitung des **Basischen Wismutnitrats**, Wismutsubnitrat, Bismutum subnitricum oder Magisterium Bismuti werden die erhaltenen Krystalle mit wenig salpetersäurehaltendem Wasser abgespült; hierauf wird 1 Th. derselben mit 4 Th. Wasser gleichmässig zerrieben und unter Umrühren in 21 Th. siedenden Wassers eingetragen.

Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Abfließen des Filtrats mit einem gleichen Raumtheil kalten Wassers nachgewaschen und nach Ablauf der Flüssigkeit bei 30° getrocknet. Das basische Wismutnitrat stellt ein weisses, mikro-

krystallinisches, sauer reagirendes Pulver dar. Aus kalter Lösung gefällt, bildet das Präparat wesentlich grössere Krystalle (Fig. 56).

Durch Einwirkung des Wassers wird aus dem Wismutnitrat Salpetersäure herausgenommen, deren Menge je nach der Dauer der

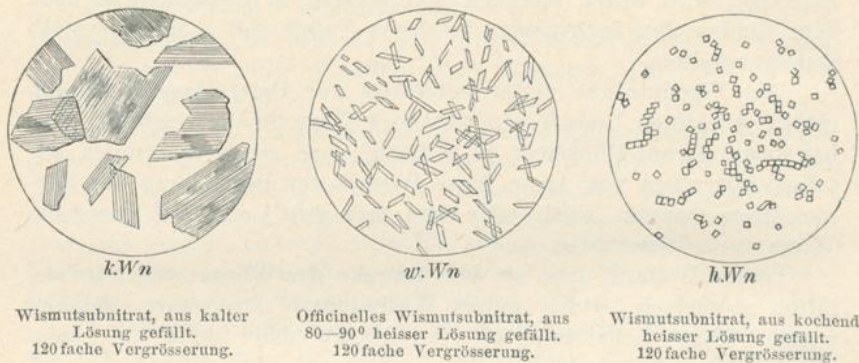
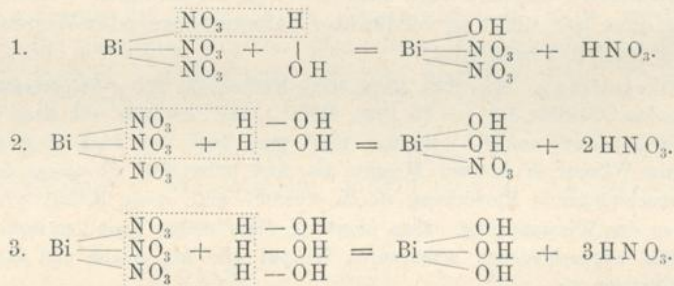
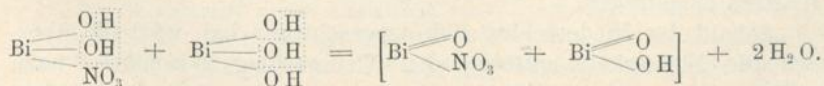


Fig. 56.

Einwirkung des Wassers und der Höhe seiner Temperatur eine verschieden grosse ist:



Wird dem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparat die Formel  $\text{BiO}(\text{NO}_3) + \text{BiO}(\text{OH})$  zuertheilt, so würde es ein Gemisch der nach den Gleichungen 2 und 3 vor sich gegangenen Umsetzungen sein, und zwar würden sich aus den betreffenden Verbindungen noch zwei Moleküle Wasser abscheiden:



Beim Glühen des basischen Wismutnitrats sollen von 100 Theilen 79 bis 82 Th. Wismutoxyd hinterbleiben. Der Gehalt der Verbin-

dung  $[\text{Bi O}(\text{NO}_3) + \text{Bi O}(\text{OH})]$  an Wismutoxyd beträgt 88 Proc., entspricht also nicht ganz der Zusammensetzung eines nach Vorschrift des Arzneibuches dargestellten Präparates. Der niedrigere Wismutgehalt in diesem erklärt sich durch eine Beimengung von  $\text{Bi O}(\text{NO}_3) + \text{H}_2\text{O}$ .

#### Nachweis der Wismutverbindungen.

Mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, geben alle Wismutverbindungen ein weisses, sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismutoxyd.

Kalilauge erzeugt in den Lösungen der Wismutsalze einen weissen Niederschlag, desgleichen

Ammoniak. Die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht löslich.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon rufen in Wismutsalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Wismutsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , hervor.

Wasser trübt oder fällt weiss die concentrirten und nicht zu sauren Lösungen der Wismutsalze.

### Gold.

**Aurum.** Au = 196,2.

Drei- und einwerthig.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

**Vorkommen.** Das Gold kommt fast ausschliesslich gediegen in der Natur vor, meist in Begleitung von Silber, Platin, Kupfer, entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in das Gestein eingesprengt (Berggold) oder in den daraus durch Verwitterung entstandenen Ablagerungen in Form von Körnern, Blättchen oder grösseren Stücken. Es ist im Sand vieler Flüsse enthalten. In Verbindung mit Tellur kommt das Gold in dem seltenen Mineral Schrifterz vor und wird ferner in den meisten Eisenkiesen, sowie in vielen Silber-, Blei- und Kupfererzen vorgefunden.

Die hauptsächlichsten Fundstätten für Gold sind Californien, Mexiko, Südamerika, Australien, Ungarn, Siebenbürgen, der Ural u. s. w.

**Gewinnung und Eigenschaften.** Das gediegen vorkommende Gold wird auf mechanischem Wege von dem begleitenden Gestein durch Pochen und nachfolgendes Schlämmen abgeschieden; auch aus dem goldführenden Sande der Flüsse wird es durch Waschen (Waschgold) von den specifisch leichteren Theilen, wie Sand und

Erde, getrennt. Lässt sich aus dem goldhaltigen Gestein wegen der Kleinheit der Goldtheilchen das Edelmetall durch Schlämmen nicht gewinnen, so zieht man dasselbe auf geeignete Weise mit Quecksilber aus. Das solcherart erhaltene Goldamalgam wird vom anhängenden Quecksilber abgepresst und der Destillation unterworfen.

Zur Trennung des Goldes vom Silber bedient man sich entweder der Affinirung (des Affinirungsprocesses) oder der Quartation (Scheidung durch die Quart).

Das Affiniren kann noch dann mit Vortheil vorgenommen werden, wenn man ein Rohsilber verarbeitet, welches nur  $\frac{1}{4}$  Proc. Gold enthält. In der Regel darf der Goldgehalt der zu scheidenden Legirung nicht 25 Proc. und der Kupfergehalt nicht 10 Proc. übersteigen. Man schmilzt daher silberarme und kupferreiche Legirungen zunächst mit der erforderlichen Menge Silber zusammen. Zur Scheidung wird die Legirung sodann in Körner zertheilt (granulirt) und hierauf 1 Theil derselben mit 3 Th. conc. Schwefelsäure in gusseisernen Kesseln erhitzt. Das Silber und Kupfer werden in schwefelsaure Salze umgewandelt, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, giesst von dem sich zu Boden gesenkten Gold ab und kocht letzteres nochmals mit Schwefelsäure aus. Man vermischt sodann das gewaschene und getrocknete Gold mit saurem schwefelsaurem Natrium, glüht und laugt nach dem Glühen mit Wasser aus.

Die Scheidung des Goldes vom Silber durch das Verfahren der Quartation geschieht mit Salpetersäure. Man nahm früher an, dass zur vollständigen Scheidung der Silbergehalt der Legirung mindestens das Dreifache des Goldgehaltes betragen müsse. Es genügt aber schon die doppelte Menge Silber. Bei Anwendung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,320 kann man durch längeres Kochen das Silber aus der Legirung vollständig herauslösen.

Zur Befreiung des Goldes von Spuren Silber löst man es in Königswasser und fällt das Gold aus dieser Lösung durch Eisenchlorür. Das in Form eines braunen Pulvers niedergeschlagene Gold wird zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und unter Zusatz von 5 Proc. wasserfreiem Borax und  $\frac{1}{2}$  Proc. Salpeter in einem Chamottetiegel eingeschmolzen, wobei es in den zusammenhängenden Zustand übergeht.

Es bildet so ein gelbes, stark glänzendes Metall von hoher Politurfähigkeit. Das specifische Gewicht des Goldes schwankt je nach seiner Bearbeitung zwischen 19,26 und 19,55. Es schmilzt gegen  $1240^{\circ}$  zu einer blaugrünen Flüssigkeit und besitzt von allen

Metallen die grösste Dehnbarkeit. Es lässt sich daher zu den feinsten Drähten ausziehen und zu den dünnsten Blättchen ausschlagen (Feinblattgold, *Aurum foliatum*), welche das Licht mit blaugrüner Farbe durchlassen.

Von trockener oder feuchter Luft oder reinem Sauerstoff wird das Gold selbst bei hohen Temperaturen nicht verändert. Ebenso sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure ohne Einwirkung auf das Gold, doch wird es leicht gelöst von Königswasser, sowie von Gemischen, welche freies Chlor oder freies Brom enthalten.

Zu technischen Zwecken, zur Herstellung von Münzen, Geräthen, Schmuckgegenständen wird reines Gold, das beim Gebrauch sehr bald abgenutzt würde, nicht verarbeitet, sondern man legirt es mit anderen Metallen, besonders Silber und Kupfer. Ein Zusatz an letzterem bedingt eine röthliche Farbe (Rothgold), ein Zusatz von Silber eine hellere Farbe (Weissgold). Man bezeichnet erstere Legirung auch als rothe Karatirung, letztere als weisse Karatirung.

Der Gehalt der Legirungen an reinem Gold wird noch heute nach Karat und Grän bestimmt. Man theilt 1 Mark =  $\frac{1}{2}$  Pfund in 24 Karat, das Karat in 24 Grän ein. Der Goldgehalt einer Legirung wird durch Nennung von Karat und Grän bezeichnet, welche in je einer Mark enthalten sind. Die zur Anfertigung von Schmucksachen gebräuchlichste Legirung ist 14karätig, d. h. sie enthält in 24 Th. 14 Th. Gold und 10 Th. Silber und Kupfer; die holländischen und österreichischen Dukaten enthalten 23 Karat und 9 Grän Gold, die deutschen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Schweiz, Spanien, Portugal) 21 Karat  $7\frac{1}{5}$  Grän, die englischen Goldmünzen 22 Karat.

Die Goldarbeiter benutzen zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes einer Goldlegirung den Probirstein und die Probirnadeln. Letztere bestehen aus Legirungen des Goldes mit anderen Metallen von bekanntem Gehalte. Die mit diesen Nadeln auf dem Probirstein (einem Kieselschiefer) gemachten Striche werden mit dem Strich, welchen die zu prüfende Goldlegirung erzeugt hat, verglichen. Aus der Aehnlichkeit und der Stärke der Farbe, sowie auf Grund ihres Verhaltens zu verdünntem Königswasser wird sodann der Goldgehalt annähernd festgestellt.

In den Verbindungen des Goldes ist dasselbe entweder im einwerthigen (Oxydul- oder Auroverbindungen) oder dreiwerthigen Zustande (Oxyd- oder Auriverbindungen) enthalten. Aus den Lösungen wird es durch Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure metallisch als rothbraunes Pulver abgeschieden.

Von seinen Verbindungen beansprucht pharmaceutisches Interesse das **Aurichlorid**, Goldchlorid, *Aurum chloratum*,  $\text{AuCl}_3$ . Zur Darstellung desselben löst man Gold in Königswasser und dampft unter Zuleitung von Chlor, wodurch eine Zersetzung verhindert wird, ein. Das Goldchlorid wird in grossen, rothbraunen, blättrigen Krystallen erhalten, welche sehr leicht zerfliesslich sind und sich in



Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. Das Goldchlorid krystallisirt aus einer viel Salzsäure enthaltenden Lösung in langen, gelben Nadeln der Zusammensetzung  $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$ .

Mit Chloriden der Alkalimetalle geht das Goldchlorid gut krystallisirende Doppelverbindungen ein. Ein Natrium-Aurichlorid, welches einen Ueberschuss von Natriumchlorid enthält, ist das als Antisyphiliticum, bei Krebsleiden u. s. w., sowie in der Technik zum Vergolden benutzte Auro-Natrium chloratum. Dasselbe enthält 30 Proc. Gold und wird bereitet, indem man 65 Th. reines Gold in Königswasser löst, die überschüssige Säure verjagt, den Rückstand mit einer Lösung von 100 Th. Natriumchlorid versetzt und zur Trockene eindampft. Es bildet ein goldgelbes, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliches, krystallinisches Pulver. Beim Glühen des Aurichlorids wird dasselbe zersetzt: es entweicht Chlor, und Gold hinterbleibt.

### Eisen.

**Ferrum.** Fe = 56.

Vierwerthig.

Das Eisen ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

**Vorkommen.** Gedeiegen findet sich das Eisen sehr selten in Form kleiner Körnchen oder Blättchen in der Lava, im Basalt von Grönland, in grösserer Menge in den Meteorsteinen neben Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan u. s. w. In gebundenem Zustand ist das Eisen ein sehr verbreitetes Metall auf unserem Erdball. Von seinen Verbindungen sind diejenigen mit Sauerstoff die wichtigsten, weil sie von allen anderen zur Gewinnung des Eisens am besten geeignet sind. Eisen-Sauerstoffverbindungen sind die Mineralien Rotheisenstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (im krystallisirten Zustand Eisenglanz genannt), Brauneisenstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , Magnet Eisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Spath Eisenstein ist eine kohlen saure Eisenoxydulverbindung, Rasen- oder Wieseneisenstein enthält Hydroxyd neben Phosphat und Silicat. Schwefelverbindungen sind der Eisen- oder Schwefelkies,  $\text{FeS}_2$ , und der Magnetkies,  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . Andere seltenere Eisenmineralien sind Arsenikalkies,  $\text{FeAs}_2$ , Arsenkies,  $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$ , Kupferkies,  $\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{S}_4$ , Buntkupfererz,  $\text{Fe}_2\text{Cu}_6\text{S}_8$ , u. s. w.

**Gewinnung.** Die Eisengewinnung ist eine hüttenmännische und wird in den sog. Hohöfen (Fig. 57) vorgenommen, worin die Eisenoxyde durch Kohle bei hoher Temperatur reducirt werden.

Die Beschickung der Oefen geschieht in der Weise, dass man abwechselnd Schichten von Kohle (Holz- oder Steinkohle oder Coaks),

Eisenerz und Zuschlag einschüttet. Der Zuschlag besteht aus einem Gemenge von Kalk, Flusspath, Sand u. s. w. Die Gangart der Eisenerze bildet mit dem Zuschlag eine leicht schmelzbare Masse, in welche die fremden Körper übergehen, und welche ferner das geschmolzene Eisen vor der Wieder-Oxydation schützt.

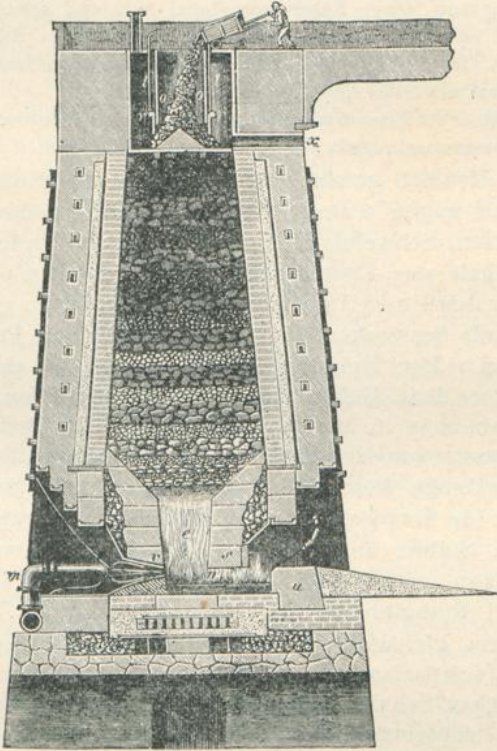


Fig. 57. Hohofen.

Der aus feuerfesten Steinen aufgeführte Ofen birgt den Hohlraum *e* *o* (Fig. 57), den sog. Kernschacht, welcher mit der Gicht *r* *o* *r* ausläuft. Unter derselben erweitert sich der Schacht bis zum Kohlensack, der Stelle, welche den grössten Durchmesser hat, und verengt sich sodann zu der Rast. Der unterste Theil *e*, das Gestell, läuft mit dem Herde *n* aus, wo das geschmolzene Eisen sich ansammelt und von den Schlacken bedeckt wird. Der Herd ist auf der einen, der offenen Brust, mit dem Tümpelstein *s* und dem Wallstein *u* versehen. Auf der entgegengesetzten Seite münden in den Herd eine oder zwei Düsen *v*, durch welche vorgewärmte Gebläseluft eingedrückt wird. Hat sich eine hinreichende Menge flüssigen Eisens auf dem Herde angesammelt, so nimmt man den Lehmstein (eine aus Lehm und Kohle bestehende Masse, womit eine

Oeffnung (Stichöffnung) in dem Herde zwischen Wallstein und den Herdbacken verstopft ist) heraus, und das geschmolzene Eisen fließt in Formen und Rinnen ab. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt („angeblasen“) werden, so zündet man an seinem Boden zunächst ein mässiges Holzfeuer an, schüttet darauf andere Brennstoffe, wie Steinkohlen, Coaks u. s. w. und setzt, wenn die Erwärmung weit genug vorgeschritten ist, das Gebläse in Thätigkeit. Durch die Gicht füllt man noch eine genügende Menge Feuerungsmaterial nach und schichtet abwechselnd Erz und Coaks mit Hilfe kleiner Handwagen (Hunde) im Schacht auf. Man hält letzteren in dieser Weise auch gefüllt, während das geschmolzene Eisen mit den Schlacken auf die Sohle des Herdes herabfließt.

Die Reduktion der Eisenoxyde erfolgt im mittleren Theile des Ofens, besonders durch das Verbrennungsprodukt der Kohle, das Kohlenoxyd.

Aus den Hohöfen gewinnt man zunächst das Roh- oder Gusseisen, ein bis gegen 6 Proc. Kohlenstoff und wechselnde Mengen Phosphor, Arsen, Schwefel, Silicium, Mangan haltendes Eisen. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens kann demselben durch den Frischprocess oder den Puddlingsprocess, welche beide eine Oxydation des Kohlenstoffs bezwecken, bis auf einen kleinen Procentsatz entzogen werden. Der Frischprocess besteht in einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse auf offenen vertieften Herden, der Puddlingsprocess in einem Erhitzen des Roheisens in Flammöfen unter Zusatz von Hohofenschlacke bei stetem Umrühren (Puddeln). Die anfangs dünnflüssige Masse wird nach und nach zähe und teigartig (die Luppe) und lässt sich sodann durch Walzen oder Hämmern zu Stäben austrecken (Stabeisen). Das Stab- oder Schmiedeeisen enthält noch 0,2 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff. Es lässt sich bei Rothglühhitze erweichen und durch Hämmern mit einem anderen, gleichfalls durch Rothglühhitze erweichten Stück vereinigen, „schweissen“. Enthält das Stabeisen noch kleine Mengen Phosphor, Schwefel oder Silicium, so ist es in ersterem Falle in der Kälte leicht brüchig (kaltbrüchig), ein Schwefelgehalt bewirkt ein leichtes Zerbröckeln, wenn es rothglühend gehämmert wird (rothbrüchig). Durch einen Siliciumgehalt wird das Eisen schwerer schmelzbar und weniger schweisbar, auch Calcium macht es nicht schweisbar.

Hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes steht in der Mitte zwischen Guss- und Stabeisen der **Stahl** mit einem Gehalt von 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff. Mit dem Gusseisen theilt der Stahl die Schmelzbarkeit, mit dem Stabeisen die Schweissbarkeit, von beiden unterscheidet er sich aber durch seine Härte. Die Härte des Stahls wächst mit dem Kohlenstoffgehalt. Zu den weichsten Stahlsorten gehören der Bessemer- und Puddelstahl, zu den kohlenstoffreicheren namentlich der Herdstahl und aus solchem, sowie

aus Cementstahl hergestellter Gussstahl. In der Praxis erkennt man die Temperatur, bis zu welcher Stahl erhitzt werden muss, um die für bestimmte Zwecke nothwendige Härte und, damit verbunden, Elasticität zu erreichen, durch die beim Erwärmen auf der Oberfläche erzeugten Anlauffarben, die vom blassen Gelb bis in das dunkelste Blau auftreten. Gegenstände, bei welchen nur die Erzielung grosser Härte beabsichtigt ist, lässt man gelb anlaufen, blau diejenigen, welche eine grössere Zähigkeit und Elasticität als Härte besitzen sollen. Das Härten weicher Stahlsorten geschieht durch plötzliches Abkühlen (Eintauchen in kaltes Wasser) des mehr oder weniger stark erhitzten Stahls.

Früher bereitete man den Stahl vorwiegend aus Stabeisen, welches man in ein pulvriges Gemenge von Kohle, Asche und Kochsalz einbettete und in geschlossenen Kästen mehrere Tage lang zum Rothglühen erhitzte. Der solcherart gewonnene Stahl führt den Namen Cementstahl.

Den Frischstahl (oder Puddelstahl) bereitet man aus reinem kohlenstoffreichen Roheisen auf Frischherden oder in Puddelöfen, indem man dem Roheisen durch Oxydation nur so viel Kohlenstoff entzieht, als zur Stahlbildung erforderlich ist. Das Einschmelzen und Rühren wird bei sehr hoher Temperatur vollzogen, weil der hierbei eintretende dünnflüssige Zustand die Entkohlung verzögert.

Auch die Bereitung des Bessemerstahls, welcher heutzutage der geschätzteste ist, beruht auf einer Entkohlung des Roheisens. Nach diesem Verfahren bläst man in geschmolzenes Roheisen unter starkem Druck Luft ein. Die Oxydation der fremden Körper und des Kohlenstoffs findet hauptsächlich durch oxydirtes Eisen statt. Zur Ausführung des Bessemerverfahrens schmilzt man Roheisen zunächst in einem Flammofen, lässt das flüssige Roheisen in ein bewegliches, birnenförmiges Frischgefäss (Bessemerbirne, Converter) ab, setzt den Frischprocess durch von unten in das Eisen eintretende Gebläseluft bis zur Entstehung von kohlenstoffarmem Eisen fort und fügt hierauf so viel flüssiges Spiegeleisen hinzu, als zur Erzeugung von Stahl erforderlich ist. Unter Spiegeleisen versteht man ein sehr kohlenstoffreiches Gusseisen, das fast silberweiss und strahlig-krystallinischen Bruch hat.

Nach dem Verfahren von Gilchrist und Thomas kann man aus phosphorhaltigem Roheisen sogleich einen fast phosphorfreien Stahl herstellen, indem man die Bessemerbirne innen mit basischem Futter, Kalkstein, welchem als Bindemittel Wasserglas hinzugefügt ist, auskleidet. Das hierbei als Abfallprodukt gewonnene basische Calciumphosphat geht in die Schlacken, und letztere bilden als „Thomasschlacken“ ein werthvolles Düngemittel.

**Eigenschaften.** Reines Eisen ist ein fast silberweisses, weiches Metall vom spec. Gewicht 7,84. Trockene Luft, sauerstoff- und kohlenstofffreies Wasser sind ohne Einwirkung auf das Metall. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer braunen Eisenhydroxydschicht, welche den Namen „Rost“ trägt. Man spricht, das Eisen

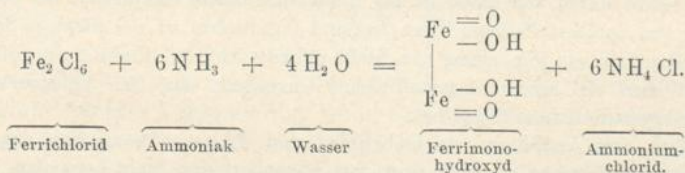
rostet. Beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich auf demselben eine schwarze Schicht, welche sich mit dem Hammer abklopfen lässt und daher Eisenhammerschlag heisst. Dieser Körper besteht aus Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die gleiche Verbindung wird beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas, wobei lebhaftes Funkensprühen stattfindet, erhalten. Durch den Magneten wird das Eisen angezogen und kann bei längerer Berührung damit selbst zum Magneten werden. Vor allem hierzu geeignet ist der Stahl; Schmiede- und Gusseisen hören mit der Entfernung vom Magneten auf, magnetische Wirkungen zu äussern.

Das metallische Eisen wird in zweifacher Form medicinisch verwendet und vom Deutschen Arzneibuch als *Ferrum pulveratum* und *Ferrum reductum* aufgeführt.

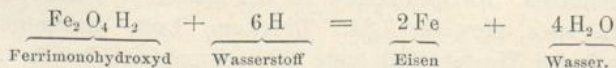
**Ferrum pulveratum**, Eisenpulver, *Limatura Martis praeparata*, soll aus bestem Stabeisen oder Stahldraht hergestellt werden. Zunächst wird daraus mittelst grosser Feilen eine „Eisenfeile“ bereitet, welche in Stahlmörsern zu einem feinen Pulver zerstoßen wird. Das medicinisch verwendete Eisenpulver soll nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 98 Theile Eisen enthalten und muss von Blei, Kupfer und Zink frei sein.

**Ferrum reductum**, *Ferrum hydrogenio reductum*, reducirtes Eisen, ist ein durch Reduktion von hydratischem Eisenoxyd mittelst Wasserstoffs erhaltenes Eisen, welches sehr fein vertheilt ist und kleine Mengen Eisenoxyduloxyd enthält.

Das hydratische Eisenoxyd (*Ferrimonohydroxyd*) bereitet man sich durch Fällen einer warmen Ferrichloridlösung (s. später!) mit verdünntem Salmiakgeist:



Man bringt das Ferrimonohydroxyd in dünner Schicht in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt bis zur Rothgluth (gegen  $500^\circ$ ) in einem Strome durch Calciumchlorid getrockneten Wasserstoffgases:



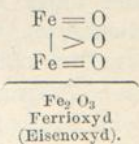
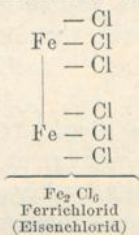
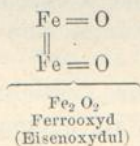
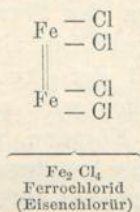
Tritt aus der Röhre kein Wasserdampf mehr aus, so ist die Reduktion beendet, und man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Bleibt

bei der Reduktion die Temperatur unter Rothgluth, so verbrennt das Eisen wieder zu Oxyd, wenn es mit der Luft in Berührung kommt: es ist pyrophorisches Eisen entstanden. Geht man bei der Reduktion weit über 500° hinaus, so sintert das reducirte Eisen zusammen und man erhält dann nicht das vom Arzneibuch verlangte feine Pulver. Die Darstellung des reducirten Eisens erfordert daher grosse Uebung. Man hat auch dafür Sorge zu tragen, dass das zur Reduktion verwendete Wasserstoffgas völlig frei von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff ist, also aus einem schwefel- und arsenfreien Zink hergestellt wird.

Metallisches Eisen wird von verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure leicht gelöst. Von sehr conc. Salpetersäure wird das Eisen nicht angegriffen.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen: Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen und Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen. Im Molekül der Ferroverbindungen sind zwei Atome des vierwerthigen Eisens durch je zwei Werthigkeitseinheiten mit einander verbunden, im Molekül der Ferriverbindungen sind zwei Atome des vierwerthigen Eisens durch je eine Werthigkeitseinheit mit einander verbunden.

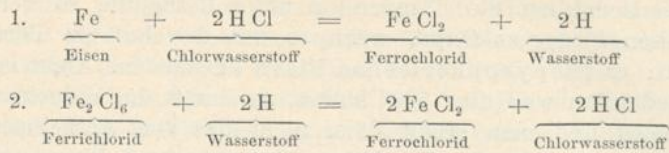
Ferroverbindungen:      Ferriverbindungen:



#### Verbindungen des Eisens mit den Halogenen.

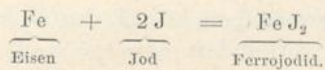
Ferrochlorid. Ferrojodid. Ferrichlorid.

**Ferrochlorid**, Eisenchlorür, Ferrum chloratum,  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_4$  (meist  $\text{FeCl}_2$  geschrieben). Beim gelinden Glühen von Eisen in trockenem Chlorwasserstoff oder beim Leiten von Wasserstoff über erhitztes wasserfreies Ferrichlorid:



bildet sich Ferrochlorid als weisse, blättrig-krystallinische Masse, welche bei Glühhitze schmilzt und unzersetzt sublimirt. Verdampft man die durch Behandeln von Eisen mit wässriger Salzsäure erhaltene Lösung von Ferrochlorid, so krystallisirt das Salz aus dieser Lösung mit 4 Mol. Wasser in schön grünen, leicht zerfliesslichen Krystallen, die vom Sauerstoff der Luft leicht oxydirt werden. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, und es hinterbleibt Ferrochlorid als ein schwach grünliches Pulver.

**Ferrojodid**, Eisenjodür, Ferrum jodatum,  $\text{Fe}_2 \text{J}_4$  (meist  $\text{Fe J}_2$  geschrieben), bildet sich leicht beim Behandeln von in Wasser vertheiltem Eisenpulver mit Jod. Schwaches Erwärmen beschleunigt die Reaktion:



Die anfänglich braune Flüssigkeit wird schnell entfärbt, und es bleibt eine schwach grünliche Färbung der Ferrojodidlösung bestehen. Dampf man schnell ein, so krystallisirt ein hellgrünes Salz mit 4 Mol. Wasser aus, welches schnell der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegt. Diese Zersetzung wird aufgehalten durch Vermischen mit reducirend wirkenden Körpern, wie Milchzucker. Ein solches Gemisch, welches in der Weise bereitet wurde, dass man eine Lösung von bestimmtem Eisenjodürgehalt auf trockenen Milchzucker filtrirte und unter Umrühren im Wasserbade schnell eintrocknete und pulverisirte, war früher unter dem Namen Ferrum jodatum saccharatum officinell.

An Stelle dieses Präparates hat das Deutsche Arzneibuch die Vorschrift für einen Liquor ferri jodati aufgenommen, welcher bei Bedarf, wie folgt, frisch bereitet werden soll: In eine Mischung aus 50 Th. Wasser und 41 Th. Jod wird so viel gepulvertes Eisen nach und nach eingetragen, bis unter fortwährendem Umrühren und, wenn nöthig, unter Abkühlung eine grünliche Lösung entstanden ist, welche in 100 Theilen 50 Theile Eisenjodür enthält.

**Ferrichlorid**, Eisenchlorid, Ferrum sesquichloratum,  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ , wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen von Eisen in einem Strom trockenen Chlorgases und bildet metallglänzende Blättchen,

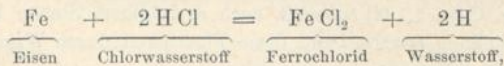
welche sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren. Das an der Luft zerflossene Salz war früher unter dem Namen *Oleum Martis per deliquium* oder *Liquor stypticus-Lofi* gebräuchlich.

Eine wässerige Lösung des Ferrichlorids mit 10 Proc. Eisengehalt, welche das spec. Gewicht 1,280 bis 1,282 hat, wird von dem Deutschen Arzneibuch als *Liquor ferri sesquichlorati* aufgeführt.

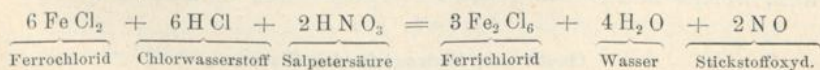
Zur Darstellung desselben erwärmt man 1 Th. Schmiedeeisen (in Form von Draht oder Nägeln) mit 4 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 in einem geräumigen Kolben unter möglichster Vermeidung eines Verlustes so lange, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann noch warm auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht, der Filterrückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Unterschied zwischen dem ursprünglich angewendeten Eisen und dem Rückstand kann man die Menge des in Lösung gegangenen Eisens ermitteln. War das verwendete Eisen arsenhaltig, so wird die Lösung noch kleine Mengen Arsenchlorür enthalten. Hat man sich von der Anwesenheit des letzteren überzeugt, so versetzt man die Lösung mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volums an Salzsäure und erhitzt entweder über freiem Feuer oder behandelt längere Zeit im Dampfbade, so dass sich das Arsen als Arsenchlorür vollständig verflüchtigen kann.

Hierauf fügt man für je 100 Th. aufgelösten Eisens der Lösung 260 Th. Salzsäure und 135 Th. Salpetersäure hinzu und erhitzt die Mischung in einem Glaskolben oder einer Flasche auf dem Wasserbade, bis sie eine röthlichbraune Farbe angenommen hat und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird (ein Zeichen, dass kein Oxydulsalz, Eisenchlorür, mehr vorhanden ist). Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porcellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Th. darin enthaltenen Eisens 483 Th. beträgt. Der Rückstand ist so oft mit Wasser zu verdünnen und wieder auf 483 Th. einzudampfen, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Ist dieses erreicht, so verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit so viel Wasser, dass sie alsdann zehnmal so viel wiegt wie das darin aufgelöste Eisen.

Der chemische Vorgang der Darstellung des Ferrichlorids besteht darin, dass beim Behandeln des Eisens mit Salzsäure zunächst Ferrochlorid gebildet wird:



welches bei Gegenwart von Salzsäure durch die Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung oxydirt wird:



Das Stickstoffoxyd löst sich in der Eisenlösung mit dunkelbrauner Färbung und kann erst durch längere Zeit andauerndes Erhitzen in Folge der fortschreitenden Oxydation ausgetrieben werden.



Dampft man im Wasserbade 1000 Th. des Liq. ferri sesquichlorati auf 483 Th. ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  entspricht und als Ferrum sesquichloratum vom Deutschen Arzneibuch bezeichnet wird.

Unter dem Namen Ammonium chloratum ferratum oder Eisensalmiak wird ein inniges Gemisch aus Ammoniumchlorid und Ferrichlorid verstanden. Man erhält den Eisensalmiak als rothgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, indem man 32 Theile gepulverten Ammoniumchlorids in einer Porcellanschale mit 9 Theilen Eisenchloridlösung von obiger Stärke mischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockene verdampft. In 100 Theilen des Eisensalmiaks sind 2,5 Theile Eisen enthalten.

Die Ferrichloridlösung, sowie der Eisensalmiak müssen wegen der reducirend wirkenden Lichtstrahlen geschützt vor Licht aufbewahrt werden.

Bringt man Ferrichloridlösung mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd (s. weiter unten!) zusammen, so wird letzteres gelöst, und es entsteht ein basisches Ferrichlorid. Ein solches ist unter dem Namen Liquor ferri oxychlorati im Deutschen Arzneibuch aufgeführt. Man kann dieses Präparat auch durch Dialyse von Ferrichloridlösung erhalten. Der früher auf diesem Wege gewonnene Liquor ferri oxydati dialysati, in welchem man mit Hilfe von Silbernitrat Chlor nicht nachweisen kann, wurde irrthümlicherweise für eine lösliche Modifikation von Ferrihydroxyd gehalten.

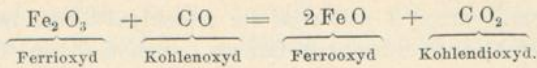
Zur Darstellung des Liquor ferri oxychlorati des Arzneibuches verfährt man folgenderweise:

35 Theile Eisenchloridlösung werden mit 160 Theilen Wasser verdünnt, worauf man das Gemisch in eine aus 35 Theilen Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und 320 Theilen Wasser bestehende Mischung unter Umrühren eingießt. Der entstandene Niederschlag wird vollständig ausgewaschen, abgepresst, mit 3 Theilen Salzsäure (spec. Gew. 1,124) versetzt, nach dreitägigem Stehen bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt und diese Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf das spec. Gew. 1,050 gebracht.

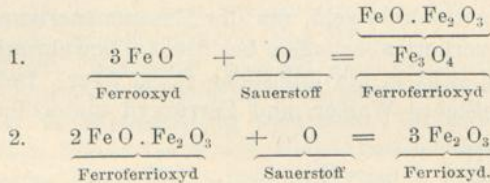
Die Eisenoxychloridlösung bildet eine braunrothe, klare Flüssigkeit, welche in 100 Th. gegen 3,5 Theile Eisen enthält.

#### Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

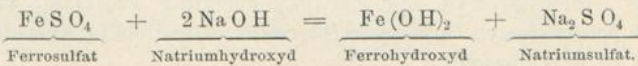
**Ferrooxyd**, Eisenoxydul,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (meist  $\text{FeO}$  geschrieben), wird als schwarzes Pulver erhalten beim Glühen von Ferrioxyd im Kohlenoxydgasstrom:



Wird das Ferrooxyd an der Luft erhitzt, so geht es zunächst in Ferrihydroxyd über, dann vollends in Ferrioxyd:

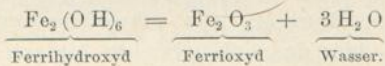


**Ferrohydroxyd**, Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4$  (meist  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  geschrieben), entsteht beim Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge als ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher durch Einwirkung der Luft schnell oxydirt wird und eine schmutzig-grüne Farbe annimmt:



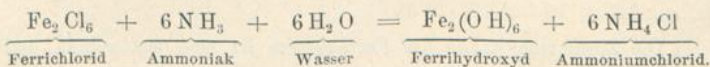
**Ferrioxyd**, Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , findet sich in der Natur in metallisch glänzenden Krystallen als Eisenglanz, in rothen oder stahlgrauen Massen mit faserigem Gefüge als Rotheisenstein oder Blutstein (*Lapis haematitis*). Das bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure (s. S. 69) nach dem sog. Nordhäuser Verfahren in den Retorten hinterbleibende unreine Ferrioxyd führt den Namen *Caput mortuum* oder *Colcothar*.

Auf künstlichem Wege erhält man das Ferrioxyd ferner durch Erhitzen von Ferrihydroxyd:

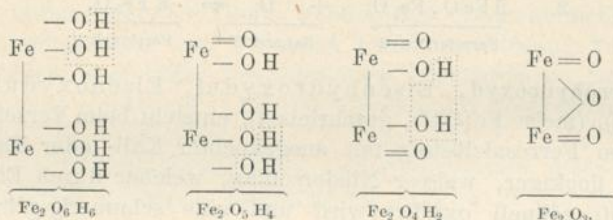


Es bildet so ein rothbraunes Pulver und wird als *Ferrum oxydatum rubrum* in den Officinen geführt.

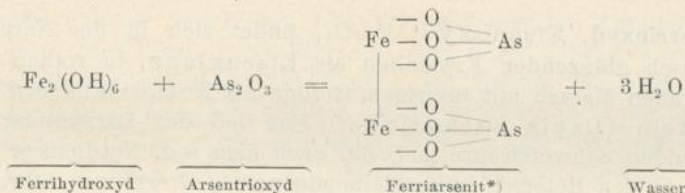
**Ferrihydroxyd**, Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Ein Ferrihydroxyd dieser Zusammensetzung wird durch Fällen eines Ferrisalzes mit überschüssigem Ammoniak als rothbrauner Niederschlag erhalten:



Das Ferrihydroxyd löst sich im frisch gefällten, noch feuchten Zustande leicht in verdünnten Säuren. Schon beim Trocknen an der Luft über 25° verliert es Wasser und wird, je mehr der Wassergehalt abnimmt, desto unlöslicher in verdünnten Säuren. Das unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum officinelle Ferrihydroxyd muss unter 25° getrocknet sein, um der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  zu entsprechen, verliert aber schon bei der Aufbewahrung nach und nach Wasser und geht in die unlösliche Form über. Beim Erhitzen verliert es sämtliches Wasser, und Ferrioxyd hinterbleibt:

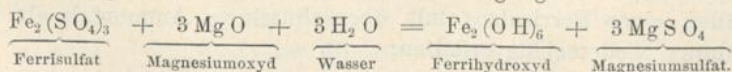


Das Ferrihydroxyd der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  verbindet sich mit Arsenitrioxyd (arseniger Säure) zu unlöslichem, arsenigsaurem Eisenoxyd (Ferriarsenit):



und wird deshalb als Antidotum (Gegengift) bei Vergiftungen mit arseniger Säure angewendet. Frühere Pharmakopöen verstanden unter Antidotum Arsenici ein frisch gefälltes Ferrihydroxyd, dessen Fällung mit Magnesia aus schwefelsaurer Eisenoxydlösung bewirkt wurde, so dass das sich nebenher bildende Magnesiumsulfat zugleich als Abführmittel wirken konnte.

Darstellung von Antidotum Arsenici. 100 Th. Liquor ferri sulfurici oxydati vom spec. Gew. 1,430 werden mit 250 Th. Wasser verdünnt und dieser Lösung unter Umschütteln und bei Vermeidung einer Erwärmung eine Anreibung von 15 Th. Magnesia usta und 250 Th. Wasser hinzugefügt:

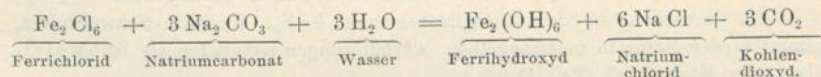


\*) Die Zusammensetzung des Ferriarsenits ist eine wechselnde und hängt von der Temperatur und der Concentration der zur Fällung benutzten Lösungen ab.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich bei Gegenwart von Natriumhydroxyd und Zucker in Wasser und bildet ein Ferri-Natrium-Saccharat, den Eisenzucker, Ferrum oxydatum saccharatum.

Darstellung des Eisenzuckers. 30 Th. Ferrichloridlösung (spec. Gew. 1,280) werden mit 150 Th. Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einer Lösung von 26 Th. krystallisirten Natriumcarbonats in 150 Th. Wasser versetzt. Anfänglich findet beim Umschütteln eine Wiederauflösung des entstehenden Niederschlags statt. Man wartet daher mit einem neuen Zusatz an Natriumcarbonatlösung, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Erst gegen Ende der Fällung gelingt die Wiederauflösung nicht mehr. Der Niederschlag wird nun durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgiessen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, durch Silbernitratlösung kaum noch getrübt wird. Alsdann wird derselbe auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde ausgedrückt.

Der durch Natriumcarbonat in Ferrichloridlösung entstehende Niederschlag ist Ferrihydroxyd, während Kohlensäure entweicht:



Ein Ferricarbonat ist nicht beständig. Der noch feuchte Niederschlag wird mit 50 Th. Zuckerpulver und bis zu 5 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,170) vermischt, die Mischung im Dampfbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockene verdampft, zu Pulver zerrieben und diesem soviel Zuckerpulver zugemischt, dass das Gesamtgewicht 100 Th. beträgt.

Der Eisenzucker ist ein rothbraunes, süß schmeckendes, in heissem Wasser klar lösliches Pulver, welches in 100 Theilen gegen 2,8 Theile Eisen enthält.

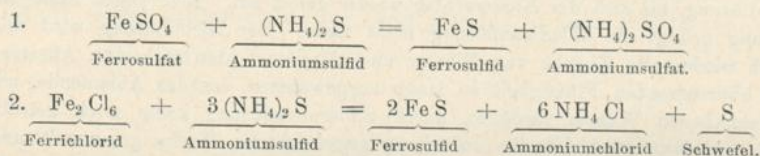
**Ferroferrioxyd**, Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ , kommt in der Natur in glänzenden, schwarzen, oktaëdrischen Krystallen oder in körnig-krystallinischen oder derben Massen als Magneteseisenstein vor. Auf künstlichem Wege erhält man Ferroferrioxyd beim Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen:



Auch beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich Ferroferrioxyd (Eisenhammerschlag), sowie beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas.

## Schwefelverbindungen des Eisens.

**Ferrosulfid**, Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür, Ferrum sulfuratum,  $\text{FeS}$ , wird als schwere, krystallinische, metallisch glänzende Masse beim Erhitzen äquivalenter Mengen Eisen (Eisenfeile) und Schwefel erhalten und entsteht als schwarzer Niederschlag beim Versetzen von Ferro- oder Ferrisalzlösungen mit Schwefelammon:



**Ferrisulfid**, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Eisensulfid,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , entsteht als gelbliche Masse beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrosulfid und Schwefel bis zur schwachen Rothgluth.

Ein Schwefeleisen der Zusammensetzung  $\text{FeS}_2$ , Zweifach-Schwefeleisen, kommt in der Natur in messinggelben, würfelförmigen Krystallen als Schwefelkies oder Eisenkies (Pyrit) vor.

## Sauerstoffsalze des Eisens.

Ferrosulfat. Ferro-Ammoniumsulfat. Ferrisulfat. Ferrophosphat. Ferripyrophosphat. Ferrocarbonat.

**Ferrosulfat**, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum (oxydulatum),  $\text{FeSO}_4$ , krystallisirt mit 7 Molekülen Wasser und kommt in mehrfacher Form in den Handel.

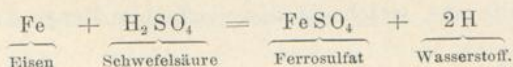
Der rohe Eisenvitriol, Grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrum sulfuricum crudum, Vitriolum Martis, wird im Grossen dargestellt, indem man Eisenabfälle in roher verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung nach dem Klären zur Krystallisation abdampft. In grossem Maassstabe werden aber auch die Eisenkiese zur Darstellung des rohen Eisenvitriols benutzt. Man röstet dieselben in ähnlicher Weise, wie dies beim Alaun mit den Alaunschiefern geschieht. Da Schwefelkiese und Alaunschiefer häufig gemeinsam vorkommen, so ist die Alaunfabrikation meist mit derjenigen des Eisenvitriols verbunden. Die beim Rösten und längeren Liegen an der Luft sich bildenden Sulfate werden mit Wasser ausgelaugt und der beim Eindampfen zunächst auskrystallisirende Eisenvitriol gesammelt.

Derselbe enthält in grösserer oder geringerer Menge schwefelsaure Salze des Kupfers, Zinks, Aluminiums, Magnesiums, Mangans

sowie auch schwefelsaures Eisenoxyd und bildet grosse, grüne, leicht verwitternde Krystalle.

Der rohe Eisenvitriol wird als Desinfektionsmittel, zur Herstellung von Tinte, zu Färbereizwecken u. s. w. verwendet.

Zur Darstellung des reinen krystallisirten Ferrosulfats trägt man 3 Th. englischer Schwefelsäure in 12 Theile destillirten Wassers ein, giesst nach längerem Stehen von dem abgeschiedenen Bleisulfat ab und bringt die verdünnte Schwefelsäure mit 2 Th. Eisendrehspähnen zusammen:



Man unterstützt die Einwirkung gegen Ende durch Erwärmen, filtrirt die Lösung noch heiss, vermischt mit etwas verdünnter Schwefelsäure und stellt zur Krystallisation bei Seite. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Mutterlauge wird eingedampft und von neuem der Krystallisation überlassen. Der Zusatz freier Schwefelsäure zur Lösung beugt der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vor.

Das reine krystallisirte Ferrosulfat bildet bläulichgrüne, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, welche an trockener Luft verwittern und sich mit einem weissen Pulver bedecken, bei 100° getrocknet 6 Moleküle Wasser abgeben und das siebente Molekül erst beim Erhitzen auf 300° verlieren. An feuchter Luft geht das Ferrosulfat unter Gelbfärbung in basisches Oxydsalz über. Es schmeckt zusammenziehend und löst sich in 1,8 Th. Wasser mit grünlichblauer Farbe.

An Stelle des grosskrystallisirten Ferrosulfats wird zu medicinischen Zwecken wegen grösserer Haltbarkeit das mit Alkohol niedergeschlagene, kleinkrystallisirte Salz, das Ferrum sulfuricum alcohole praecipitatum, benutzt. Zur Darstellung desselben werden nach dem Deutschen Arzneibuch 2 Th. Eisen mit einer Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser übergossen und die noch warme Lösung, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, in 4 Theile Weingeist filtrirt, welchen man in kreisender Bewegung hält. Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepresst und auf Filtrirpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet.

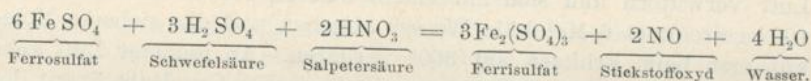
Zur Darstellung des Ferrum sulfuricum siccum, des entwässerten Ferrosulfats, werden 100 Th. des krystallisirten Ferrosulfats in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis sie 35 bis 36 Theile an Gewicht verloren haben. Man

erhält so ein weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, welches der ungefähren Zusammensetzung  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entspricht.

**Ferro-Ammoniumsulfat**, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium, *Ferrum sulfuricum ammoniatum*,  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Auflösen von 10 Th. reinen Ferrosulfats und 4,8 Th. Ammoniumsulfats in 20 Th. heissen Wassers, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, Filtriren der Lösung und Erkaltenlassen. Es scheiden sich blassgrüne, luftbeständige, monokline Krystalle aus, welche in der vierfachen Menge kalten Wassers löslich sind.

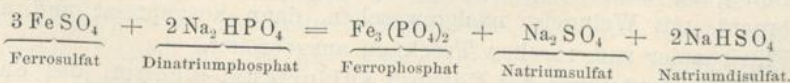
**Ferrisulfat**, schwefelsaures Eisenoxyd, *Ferrum sulfuricum oxydatum*,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . In festem Zustand bildet das Ferrisulfat eine schnell Feuchtigkeit anziehende, zu einem röthlichgelben Sirup zerfliessende, krystallinische Masse. In wässriger Lösung war es früher unter der Bezeichnung *Liquor ferri sulfurici oxydati* gebräuchlich.

Darstellung des *Liq. ferri sulfurici oxydati* Ph. G. II. Man löst unter Erwärmen 100 Th. reinen Ferrosulfats in 100 Th. destillirten Wassers und 17,5 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, erhitzt in einem Sandbade die Flüssigkeit bis zum Sieden und trägt nach und nach 32 Th. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) ein:



Die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine braunschwarze Färbung an, da das Stickstoffoxyd mit noch unverändertem Ferrosulfat eine Verbindung eingeht, welche dann plötzlich, nachdem die Gesammtmenge der zur Oxydation nothwendigen Salpetersäuremenge hinzugefügt ist, unter Aufschäumen und Ausstossung rother Dämpfe zerlegt wird. Man dampft die Flüssigkeit hierauf bis zu einem dicken Sirup ein und verdünnt mit soviel Wasser, dass das specifische Gewicht der Lösung 1,428 bis 1,430 beträgt. Eine solche Lösung enthält 10 Proc. Eisen.

**Ferrophosphat**, phosphorsaures Eisenoxydul, *Ferrum phosphoricum oxydulatum*,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , entsteht als anfangs weisses, durch Oxydation aber schnell bläulich sich färbendes Pulver bei der Fällung einer Eisenoxydulsalzlösung mit Natriumphosphat:

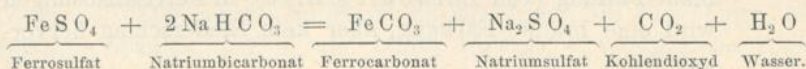


**Ferriphosphat**, phosphorsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ , entsteht als weisser, wasserhaltiger Niederschlag durch Fällen einer Ferrichloridlösung mit Dinatriumphosphatlösung.

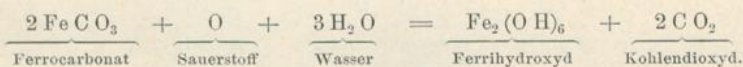
**Ferripyrophosphat**, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, Ferrum pyrophosphoricum,  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , wird durch Fällen von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat als ein weisses Pulver erhalten. Dasselbe ist nicht löslich in Wasser, leicht aber in einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat und bildet damit ein Doppelsalz der Zusammensetzung  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , welches zur Herstellung von mit Kohlensäure gesättigtem, pyrophosphorsaurem Eisenwasser benutzt wird.

**Ferroc carbonat**, kohlen saures Eisen oxydul,  $\text{FeCO}_3$ , kommt in der Natur in gelben bis gelbbraunen Krystallen als Spatheisenstein, in unreinem Zustande als Sphärosiderit vor. In natürlichen Eisenwässern wird es durch die freie Kohlensäure in Lösung gehalten. Da das auf künstlichem Wege dargestellte kohlen saure Eisen oxydul alsbald unter Abgabe von Kohlensäure zerlegt wird, versetzt man es, um es haltbarer zu machen, mit Zucker. Ein solches medicinisch verwendetes, zuckerhaltiges kohlen saures Eisen oxydul ist das Ferrum carbonicum saccharatum des Arzneibuches.

Darstellung des Ferrum carbonicum saccharatum. Man löst 5 Th. Ferrosulfat in 20 Th. siedenden Wassers, filtrirt in eine geräumige Flasche, in welcher eine klare Lösung von 3,5 Th. Natriumbicarbonat in 50 Th. lauwarmen Wassers enthalten ist, und mischt vorsichtig den Inhalt der Flasche:



Man sucht möglichst zu verhindern, dass der Sauerstoff der Luft auf das gefällte Ferroc carbonat einwirkt, da zufolge einer leicht vor sich gehenden Oxydation des letzteren unter Abspaltung von Kohlensäure Ferrihydroxyd gebildet wird:



Zu dem Zwecke verwendet man zur Fällung eine lauwarne Natriumbicarbonatlösung, da die sich abspaltende Kohlensäure die letzten Luftblasen austreibt, und wäscht ferner den Niederschlag mit heissem, also luftfreiem Wasser aus. Man füllt die den Niederschlag enthaltende Flasche mit heissem Wasser, verschliesst lose und stellt bei Seite. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit Hilfe eines Hebers abgezogen und die Flasche wiederum mit heissem Wasser gefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitrat kaum noch getrübt wird. Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porcellanschale, welche 1 Th. fein gepulverten Milchzuckers enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockene, zerreibt sie zu Pulver und mischt demselben noch so viel gut ausgetrocknetes Zuckerpulver hinzu, dass das Gewicht 10 Th. beträgt.



Das solcherweise hergestellte zuckerhaltige Ferrocyanat bildet ein grünlichgraues, süß und schwach nach Eisen schmeckendes Pulver, das in 100 Th. 9,5 bis 10 Th. Eisen enthält und von Salzsäure unter reichlicher Kohlensäureentwicklung gelöst wird.

#### Nachweis der Eisenverbindungen.

Alle Eisenverbindungen geben, mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle in der Reduktionsflamme heftig geglüht, schwarzes, pulveriges Eisen, das sich durch sein magnetisches Verhalten kennzeichnet.

Schwefelammon fällt die Ferro-, sowie auch die Ferrisalze schwarz (Ferrosulfid), welcher Niederschlag von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst wird.

Kaliumsulfocyanid (Rhodankalium) bewirkt in Ferrosalzlösungen keine Veränderung, während Ferrisalze blutroth gefärbt werden.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) ruft in Ferrosalzlösungen einen weissen, sich schnell bläuenden Niederschlag hervor, während in Ferrisalzlösungen sofort ein tiefblauer Niederschlag (von Berlinerblau) entsteht.

Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz) bewirkt im Gegensatz zu vorstehendem Reagenz in Ferrosalzlösungen eine tiefblaue Fällung (von Turnbull's Blau), in Ferrisalzlösungen wird eine braune Färbung, aber kein Niederschlag hervorgerufen.

Gerbsäure veranlasst in reinen Ferrosalzlösungen keine Färbung, in Ferrisalzlösungen einen blauschwarzen Niederschlag (von gerbsaurem Eisenoxyd).

### Mangan.

**Manganum.** Mn = 55.

Vier- und sechswerthig.

Die wichtigste Verbindung des Mangans, der Braunstein, ist seit langer Zeit bekannt und 1774 von Scheele als eigenthümliches Mineral beschrieben. Das Mangan selbst wurde später von Gahn zuerst metallisch abgeschieden.

**Vorkommen.** Das Mangan kommt in gebundenem Zustand in der Natur namentlich als Begleiter des Eisens in vielen Erzen vor. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein oder Pyrolusit,  $MnO_2$ . Ferner sind noch zu nennen der Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , der Manganspath,  $MnCO_3$  und die Manganblende,  $MnS$ .

**Gewinnung und Eigenschaften.** Die Reduktion des Mangans

kann aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Kohle bei sehr hoher Temperatur bewirkt werden. Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, hartes und sprödes, grauweisses Metall vom spec. Gew. 7,2.

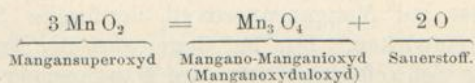
**Verbindungen.** Das Mangan bildet, wie das Eisen, zwei Reihen Salze, die Mangano- und die Manganisalze. Beide leiten sich vom vierwerthigen Mangan ab; in ersteren sind 2 Atome Mangan im Molekül vorhanden, die mit je 2 Werthigkeitseinheiten unter sich verbunden sind, in den Manganverbindungen ebenfalls 2 Atome Mangan, aber nur mit je einer Werthigkeitseinheit unter einander verbunden. Man pflegt die Formeln für die Mangansalze jedoch zu halbiren und schreibt  $MnCl_2$  u. s. w. Von den Verbindungen des Mangans ist die wichtigste der Braunstein (Mangansuperoxyd), welcher zur Gewinnung von Chlor, sowie zur Darstellung des medicinisch, wie technisch benutzten übermangansauren Kaliums in Anwendung kommt.

#### Oxyde und Hydroxyde des Mangans und deren Abkömmlinge.

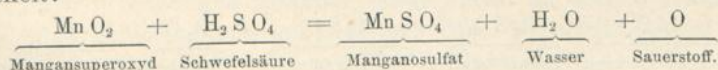
Mangansuperoxyd. Mangansuperoxydhydrat. Kaliummanganat. Kaliumpermanganat.

**Mangansuperoxyd, Braunstein, Pyrolusit, Manganum hyperoxydatum,  $MnO_2$ .** Der Braunstein findet sich in grösseren Lagern in Thüringen, am Harz, an der Lahn, im Erzgebirge, in Mähren, Spanien u. s. w. und bildet schwere, krystallinische oder derbe, schwarze bis schwarzgraue, metallisch glänzende Massen.

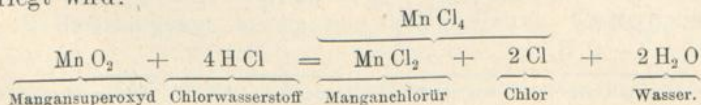
Der Braunstein giebt beim Erhitzen Sauerstoff ab und geht in Mangano-Manganioxyd über:



Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt:

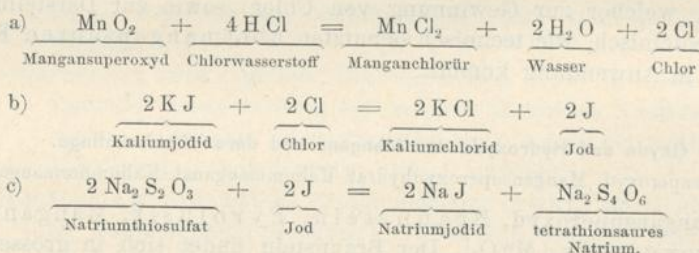


Chlorwasserstoffsäure, mit Braunstein behandelt, giebt Mangan-tetrachlorid, welches beim Erwärmen unter Entbindung von Chlor zerlegt wird:



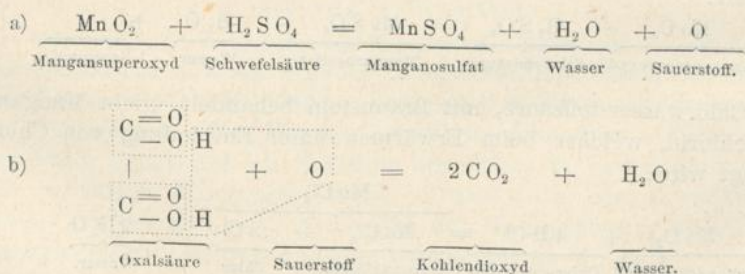
Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern je nach seiner Herkunft und der Sorgfalt bei seiner bergmännischen Gewinnung von verschiedenem Procentgehalt. Ein 80 Proc. Mangansuperoxyd haltender Braunstein wird für eine hinreichend gute Handelssorte erachtet. Man kann den Mangansuperoxydgehalt auf verschiedene Weise bestimmen.

1. Man übergießt eine bestimmte Menge Braunstein mit Salzsäure, erwärmt so lange, bis das sich entwickelnde Chlor vollständig ausgetrieben ist und leitet dieses in eine wässrige Lösung von jodsäurefreiem Kaliumjodid. Das sich ausscheidende Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung gemessen (titrirt) und hieraus der Mangansuperoxydgehalt berechnet. Die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



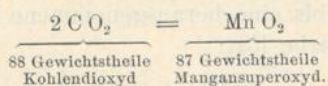
Kennt man den Gehalt der Natriumthiosulfatlösung, so findet man durch Rechnung den Gehalt an Mangansuperoxyd, indem zufolge vorstehender Reaktionen 2 Gewichtstheile krystallisirten Natriumthiosulfats ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) 1 Gewichtstheil Mangansuperoxyd entsprechen.

2. Man lässt auf Mangansuperoxyd verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure einwirken. Der bei Gegenwart der letzteren schon durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Mangansuperoxyd entbundene Sauerstoff wirkt oxydirend auf die Oxalsäure ein, indem Kohlensäure nebst Wasser gebildet werden:



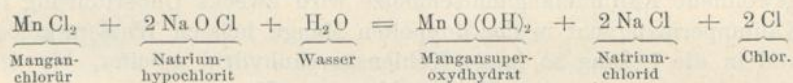
Zur Ausführung dieser Methode wägt man etwa 1 g fein gepulverten Braunstein ab, versetzt mit einem Ueberschuss an Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt und sodann mit Schwefelsäure. Nach beendigter Reaktion bestimmt man die Menge unersetzer Oxalsäure (durch Titiren mit Kaliumpermanganat [siehe später]) und berechnet aus der Differenz zwischen dieser und der angewandten Menge Oxalsäure den Gehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd.

Man kann auch den durch Entweichen der Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlust der Reaktionsflüssigkeit bestimmen und hieraus den Mangansuperoxydgehalt berechnen. Nach obigen Gleichungen entsprechen

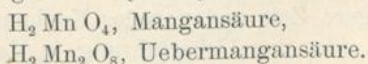


Der in den Chlorkalkfabriken zur Chlordarstellung verwendete Braunstein kann „regenerirt“ werden, indem man in die gebildete Manganchlorürlösung nach dem Vermischen mit überschüssiger Kalkmilch Luft einpresst. Es entsteht hierbei ein weisser Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Ca Mn O}_3$ , welcher mit Salzsäure behandelt sich wie ein Gemenge von  $\text{Mn O}_2 + \text{Ca O}$  verhält, also Chlor von neuem entwickelt.

**Mangansuperoxydhydrat**,  $\text{Mn} \begin{array}{c} = \text{O} \\ - \text{O H} \\ - \text{O H} \end{array}$ , entsteht als brauner Niederschlag von wechselndem Wassergehalt beim Fällen einer Manganchlorürlösung mit Natriumhypochloritlösung:



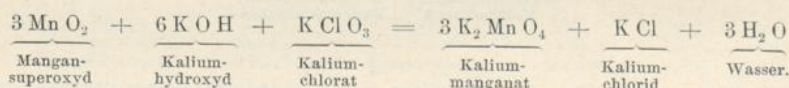
Von einem sechswerthigen Mangan sind ferner Sauerstoff-, bez. Hydroxydverbindungen bekannt, zwar nicht im freien Zustande, wohl aber in Verbindung mit Metallen. Diese Verbindungen sind als Salze einer Mangansäure, bez. Uebermangansäure aufzufassen und leiten sich von folgenden Hydroxyden ab:



**Kaliummanganat**, mangansaures Kalium, Kalium manganicum,  $\text{K}_2 \text{Mn O}_4 = \text{Mn} \begin{array}{c} = \text{O} \\ = \text{O} \\ - \text{O K} \\ - \text{O K} \end{array}$ . Die Beobachtung, dass beim Schmelzen

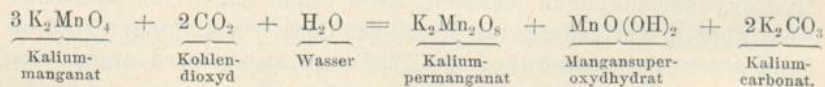
von Braunstein mit Salpeter eigenthümliche Farbenerscheinungen auftreten und wasserlösliche Körper erzielt werden, reicht bis in das 17. Jahrhundert zurück. Scheele bezeichnete die solcherart erhaltene Manganschmelze dieser Farbenerscheinungen wegen als Chamäleon minerale. Heute wird unter dem Namen Chamäleon das aus der Manganschmelze sich bildende übermangansaure Kalium verstanden.

Zur Darstellung des Kaliummanganats mischt man 100 Th. trockenen Kaliumhydroxyds, 80 Th. Braunstein und 70 Th. Kaliumchlorat, feuchtet mit 25 Th. Wasser an, trocknet ein und glüht unter öfterem Umrühren in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth so lange, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst:



Man gießt die Masse auf eine Eisenplatte, zerkleinert nach dem Erkalten und zieht mit Wasser aus. Die durch Glaswolle oder Asbest filtrirte Lösung wird unter Vermeidung von Luftzutritt im Vakuum schnell eingedunstet, worauf sich das Kaliummanganat in dunkelgrünen, rhombischen Krystallen abscheidet. Lässt man die wässrige Lösung mit Luft in Berührung, so geht die Farbe nach und nach in Blau, Violett und schliesslich Roth über, indem übermangansaures Kalium entsteht.

**Kaliumpermanganat**, übermangansaures Kalium, Kalium hypermanganicum,  $\text{K}_2 \text{ Mn}_2 \text{ O}_8$ . Die nach vorstehendem Verfahren gewonnene Kaliummanganatschmelze wird zwecks Ueberführung in Kaliumpermanganat in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst und in die Lösung so lange Kohlensäureanhydrid geleitet, bis die über dem entstehenden Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat befindliche Flüssigkeit eine rein rothviolette Farbe angenommen hat:

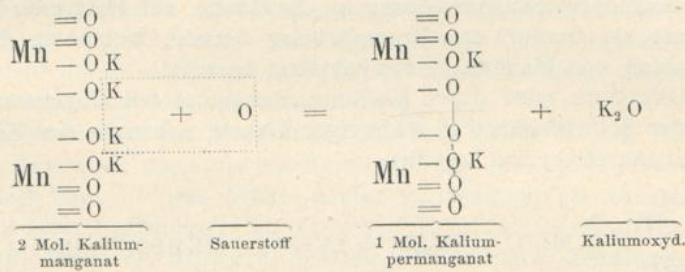


Schon längere Zeit andauerndes Kochen der Kaliummanganatlösung genügt, um eine Ueberführung in das Permanganat zu bewirken:

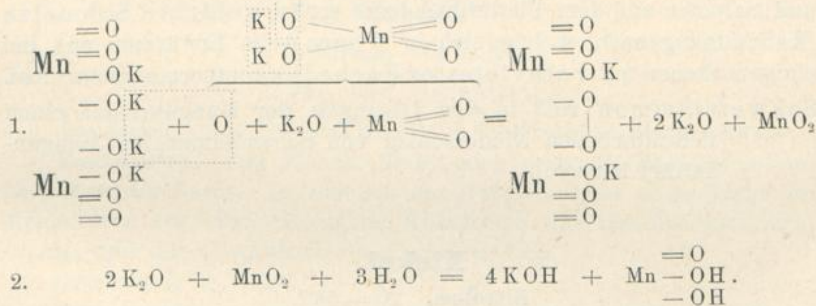


Auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Brom veranlassen eine Ueberführung des mangansauren in das übermangansaure Salz. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Die Ueberführung des Manganats in das Permanganat ist die Folge eines Oxydationsprocesses, der sich durch folgendes Bild veranschaulichen lässt:



Zufolge obiger Gleichungen verläuft dieser Oxydationsprocess aber neben einem Reduktionsprocess, indem ein Theil des Manganats eine Reduktion zu Mangansuperoxydhydrat erleidet. Die Umwandlung des Manganats in Permanganat durch blosses Kochen in wässriger Lösung lässt sich schematisch, wie folgt, ausdrücken:

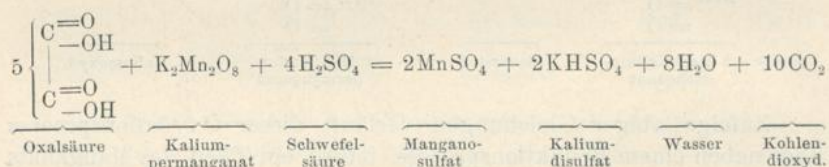


Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches das sich abspaltende Kaliumhydroxyd bindet, wird die Reaktion beschleunigt.

Das Kaliumpermanganat krystallisirt in metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen, welche sich in 16 Th. Wasser von 15° und in 3 Th. siedenden Wassers mit stark violett-rother Farbe lösen. Das Kaliumpermanganat giebt in Berührung mit anderen, besonders organischen Körpern, leicht einen Theil seines Sauerstoffs ab und ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel. Bringt man leicht oxydirbare Körper, wie Alkohol, Aldehyd u. s. w. damit in

Berührung, so findet zuweilen Entzündung statt. Durch Zusammenreiben des trockenen Salzes mit Schwefel, Jod u. s. w. entstehen heftige Explosionen. Organische Stoffe bewirken eine schnelle Zerlegung des Kaliumpermanganats, entfärben die Lösung, besonders leicht in der Wärme, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Bei Gegenwart von Mineralsäure (Schwefelsäure) wird die Abscheidung des letzteren vermieden. Bringt man eine Kaliumpermanganatlösung an die Hände, auf Holz oder Papier, so ruft sie darauf eine Braunfärbung hervor, welche in der Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat besteht.

Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung schon in der Kälte zu Kohlensäureanhydrid oxydirt:



#### Nachweis der Manganverbindungen.

Alle Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grün gefärbte Schmelze (Kaliummanganat), welche sich in Wasser beim Erwärmen und bei einigem Stehen mit rothvioletter Farbe (Kaliumpermanganat) löst. Schwefelammon ruft in den Lösungen der Manganosalze einen fleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan (Mangansulfür) hervor.

### Nickel.

**Niccolum.** Ni = 58,7.

Zwei- und vierwerthig.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als Element erkannt.

**Vorkommen.** In kleiner Menge findet sich das Nickel in Meteorsteinen, auf der Erde hauptsächlich in Verbindung mit Arsen und Schwefel. Es kommt meist in Begleitung von Kobalt vor. Die wichtigsten Nickelerze sind der Kupfernickel, NiAs und der Nickelglanz, NiAs<sub>2</sub>.NiS<sub>2</sub>.

**Gewinnung.** Die Gewinnung des Nickels fällt mit derjenigen des Kobalts zusammen. Es werden die Nickelerze (Kupfernickel

oder Nickelglanz) bez. die Kobalterze (Speiskobalt) zunächst wiederholt geröstet, wobei sich Schwefel grösstentheils als schweflige Säure, Arsen als Arsentrioxyd verflüchtigen. Der Rückstand wird mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Salpetersäure oxydirt und das Eisen unter vorsichtigem Zusatz von Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat ausgefällt. Das wieder sauer gemachte Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer und Wismut abgeschieden werden, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung das Kobalt als Kobaltoxyd aus, während aus dem Filtrate das Nickel durch Sodalösung niedergeschlagen wird.

**Eigenschaften und Verbindungen.** Das Nickel ist ein weisses, stark glänzendes, magnetisches Metall, welches sich an der Luft unverändert hält. — Das Nickel findet Verwendung zur Herstellung verschiedener Legirungen (Neusilber, Alfénide, Christofle), von Münzen, zum Vernickeln eiserner oder anderer metallener Geräthschaften, um sie vor der Einwirkung der Luft zu schützen u. s. w.

Die Nickelsalze, in welchen das Nickel zwei- und vierwerthig auftritt, sind meist grün gefärbt und giftig.

### Kobalt.

**Cobaltum.** Co = 58,7.

Zwei- und vierwerthig.

Das Kobalt wurde 1735 von Brandt in Stockholm als Element erkannt.

**Vorkommen.** Das Kobalt findet sich meist in Begleitung von Nickel in der Natur. In sehr kleiner Menge kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Die wichtigsten Kobalterze sind der Speiskobalt,  $\text{CoAs}_2$ , und der Glanzkobalt,  $\text{CoAs}_2 + \text{CoS}_2$ .

**Gewinnung** s. Nickel!

**Eigenschaften.** Das Kobalt ist ein weisses, glänzendes Metall mit einem schwach röthlichen Schein. Es ist magnetisch und wird von der Luft wenig verändert. Wird es an der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Die Salze des Kobalts sind meist roth, violett oder blau gefärbt.

Von den Salzen wird das salpetersaure Kobaltoxydul (Kobaltonitrat),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches in rothen, zerfliesslichen Prismen krystallisirt, in wässriger Lösung als Löthrohreagenz benutzt. Die wasserfreien Kobaltsalze sind blau gefärbt. Lässt man Schriftzüge, welche mit einer Lösung von Kobaltchlorür ( $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) hier-



gestellt sind, auf dem Papier eintrocknen, so bemerkt man keine Färbung; wird das Papier jedoch erwärmt, so erscheinen in Folge des Verdampfens von Wasser die Schriftzüge mit blauer Farbe (sympathetische Tinte).

Die Verbindung des Kobalts mit Kieselsäure, das Kobaltosilicat, bildet in Vereinigung mit Kaliumsilicat die unter der Bezeichnung Smalte bekannte blaue Farbe, welche gewöhnlich durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Glasmasse bereitet wird. Unter dem Namen Kobaltultramarin oder Thénard's Blau wird ein als Malerfarbe benutzter Körper verstanden, welcher durch Fällen einer Lösung von Alaun und Kobaltonitrat mit Soda und Glühen des mit Wasser gewaschenen Niederschlages bereitet wird. Kobaltultramarin ist eine Kobaltaluminiumverbindung. Erhitzt man Zinkoxyd mit Kobaltsalzen, so erhält man eine mit den Namen Rinmann's Grün oder Kobaltgrün oder grüner Zinnober bezeichnete Verbindung.

### Chrom.

**Chromium.** Cr = 52,5.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Chrom wurde von Vauquelin im Jahre 1797 aus dem Rothbleierz als eigenthümliches Metall abgeschieden.

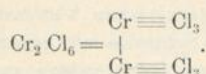
**Vorkommen.** Das Chrom findet sich gediegen nicht in der Natur. Das wichtigste Chrommineral ist der Chromeisenstein,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 = (\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ , welcher besonders im Ural, aber auch in Norwegen, Pennsylvanien und Neu-Caledonien vorkommt. Seltener Chromerze sind das Rothbleierz,  $\text{PbCrO}_4$  und der Chromöcker,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Gewinnung.** Ein Gemisch von Chromchlorid, Natrium- und Kaliumchlorid wird mit metallischem Zink starker Glühhitze unterworfen. Die Reduktion von Chromoxyd mittels Kohle lässt sich nur bei stärkster Weissgluth bewirken.

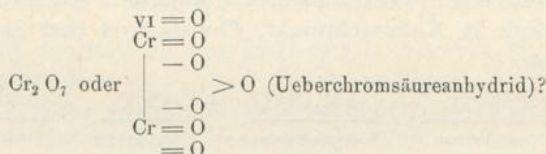
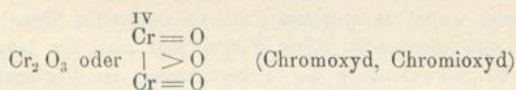
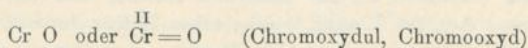
**Eigenschaften.** Das Chrom bildet ein graues, krystallinisches, sehr schwer schmelzbares Metall vom spec. Gew. 6,8. Es läuft beim Erhitzen an, wird aber erst im Sauerstoffgas bei hoher Temperatur oxydirt. Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst, desgleichen von verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt selbst in heissem, concentrirtem Zustande nicht auf das Chrom ein.

Mit dem Chlor vereinigt sich Chrom zu zwei verschiedenen

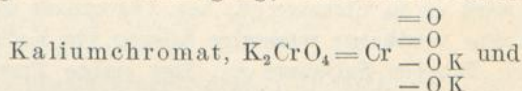
Verbindungen, dem Chromchlorür (Chromoehlorid),  $\text{Cr Cl}_2$ , und dem Chromchlorid (Chromichlorid),



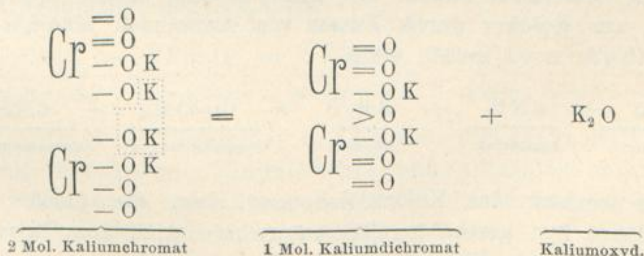
Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Chrom zu folgenden Verbindungen:



Von diesen Verbindungen beanspruchen das Chromsäureanhydrid und die von demselben sich ableitenden chromsauren Salze vorwiegend Berücksichtigung; von letzteren besonders das



Kaliumdichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , welches durch Abspaltung von Alkali auf Zusatz von Mineralsäure aus dem ersteren (dem neutralen Chromat) gebildet wird:

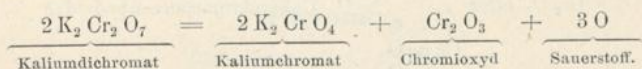


**Kaliumdichromat**, doppelt chromsaures Kalium, saures chromsaures Kalium, Kalium bichromicum, Kalium chro-

micum rubrum,  $K_2Cr_2O_7$ , wird aus dem Chromeisenstein im Grossen dargestellt.

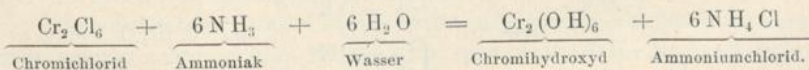
Ein Gemisch von fein gepulvertem Chromeisenstein, Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat wird geglüht, die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Hinzufügung von Salpetersäure zur Krystallisation eingedampft. Man kann auch den Chromeisenstein, nachdem er zunächst für sich geglüht und fein gepulvert ist, mit Aetzkalk und Kaliumcarbonat gemischt in Flammöfen unter häufigerem Umrühren bis zur Rothgluth erhitzen und die Schmelze mit Wasser ausziehen. Aus der Lösung, welche neben Kaliumchromat auch Calciumchromat enthält, wird letzteres durch Hinzufügung von Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat umgesetzt, wobei in ersterem Falle Calciumsulfat (Gyps), in letzterem Calciumcarbonat sich abscheidet. Zum Filtrat fügt man die berechnete Menge Salpetersäure oder Schwefelsäure zur Ueberführung des Chromats in das Dichromat und dampft zur Krystallisation ein.

Das Kaliumdichromat bildet grosse, dunkel orangerothe, wasserfreie, luftbeständige, triklinische Tafeln oder Säulen, welche ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen und erst bei Weissgluth in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt werden:



Das Kaliumdichromat löst sich in 10 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, bei  $100^\circ$  in  $1\frac{1}{4}$  Th. Wasser.

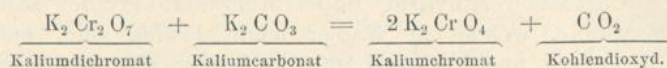
Durch Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff, organische Körper, wie Alkohol u. s. w.) wird es in Chromoxyd, bez. Chromisalz übergeführt. Säuert man eine verdünnte wässrige Lösung von Kaliumdichromat mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu und erwärmt, so geht die gelbrothe Farbe der Lösung nach und nach in ein schönes Grün über, während sich ein erfrischender Geruch nach Acetaldehyd, einem Oxydationsprodukt des Alkohols, bemerkbar macht. Die grüne Lösung besteht aus Chromichlorid, aus welcher durch Zusatz von Ammoniak bläulich-grünes Chromihydroxyd gefällt wird:



Man benutzt das Kaliumdichromat, bez. die daraus durch Mineralsäure frei gemachte Chromsäure als wichtiges Oxydationsmittel, besonders in der organischen Chemie.

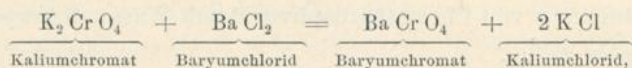
**Kaliumchromat**, chromsaurer Kalium, Kalium chromicum flavum,  $K_2CrO_4$ . Zur Darstellung löst man 2 Th. Kaliumdichromat

in 4 Th. heissen Wassers und rührt bis zur schwach alkalischen Reaktion Kaliumcarbonat (1 Th.) ein:



Die Lösung wird noch heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Kaliumchromat krystallisirt in gelben, rhombischen Krystallen, welche sich in 2 Th. Wasser zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit lösen. Ein Zusatz von Säuren bewirkt eine Rothfärbung, also die Bildung von Kaliumdichromat.

Fügt man zu der Lösung des Kaliumchromats Baryumsalzlösung, so wird gelbes, in Wasser und Essigsäure unlösliches, in Salz- und Salpetersäure lösliches Baryumchromat erhalten:



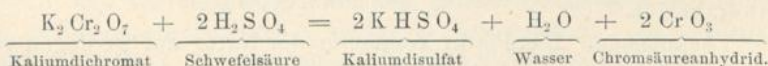
welches unter der Bezeichnung gelbes Ultramarin als Malerfarbe Verwendung findet.

Bleisalze rufen sowohl in den Lösungen des Kaliumchromats wie des Kaliumdichromats einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervor:



welches den Namen Chromgelb führt und gleichfalls als Malerfarbe benutzt wird.

**Chromsäureanhydrid**, Chromsäure, Chromtrioxyd, Acidum chromicum,  $\text{CrO}_3$ . Zur Darstellung löst man 60 g Kaliumdichromat in 100 cem Wasser und 85 cem conc. Schwefelsäure durch Erwärmen und lässt erkalten. Nach 12 Stunden haben sich Krystalle von Kaliumdisulfat abgeschieden:

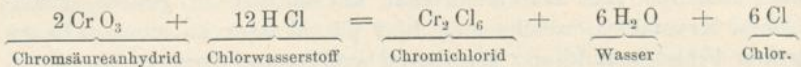


Man giesst die Flüssigkeit ab, erwärmt auf gegen  $80^\circ$ , versetzt noch mit 30 cem conc. Schwefelsäure und allmählich mit so viel Wasser, dass etwa sich ausscheidendes Chromsäureanhydrid wieder gelöst wird und dampft zur Krystallisation ab.

Die Krystalle werden auf fein durchlöcherten Thon- oder Porcellanplatten abgesaugt, mit starker Salpetersäure abgewaschen, nochmals abgesaugt und die letzten Antheile anhängender Salpeter-

säure durch Erwärmen auf 80° und durch gleichzeitige Einwirkung eines trockenen warmen Luftstroms beseitigt.

Das Chromsäureanhydrid bildet dunkelbraunrothe, stahlgänzende Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und bei etwa 300° in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt Chromsäureanhydrid Chlor:



Wird die wässrige Chromsäurelösung mit Wasserstoffsperoxyd geschüttelt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, welche beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht. Die entstehende Verbindung wird für Ueberchromsäure ( $\text{Cr}_2 \text{ O}_7$ ) angesprochen; nach Moissan soll es eine Verbindung von Chromsäureanhydrid mit Wasserstoffsperoxyd,  $\text{Cr O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{ O}_2$ , sein.

#### Nachweis der Chromverbindungen.

Alle Chromverbindungen sind gefärbt. Sie färben die Phosphorsalz- oder Boraxperle grün und geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze (Kaliumchromat), welche sich in Wasser löst. Fügt man zu dieser mit Essigsäure neutralisirten Lösung eine Bleinitratlösung, so wird gelbes Bleichromat gefällt.

### Platin.

**Platinum.** Pt = 194,5.

Zwei- und vierwerthig.

Das Platin gelangte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts aus Südamerika nach Europa und wurde von Wollaston und Scheffer als eigenthümliches Metall erkannt. Der Name leitet sich ab vom spanischen platinja = silberähnlich.

**Vorkommen.** Das Platin kommt in der Natur nur gediegen vor, meist als Platinerz, d. h. in Form einer Legirung mit den ihm nahe stehenden Metallen Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium. Den Platinmetallen sind meist noch beigemischt Gold, Silber, Kupfer und Eisen. Die Hauptfundstätten für das Platinerz sind besonders der Ural, ferner Peru, Brasilien, Columbien, Californien, Mexiko, Borneo, Sumatra.

**Gewinnung.** Das Platinerz wird zunächst auf mechanischem Wege durch Waschen und Schlämmen von Verunreinigungen, wie

Sand, erdigen Beimengungen u. s. w. befreit und hierauf mit kaltem Königswasser behandelt. Darin lösen sich Gold, Eisen, Kupfer. Sodann kocht man den Rückstand mit Königswasser aus, wodurch Platin, sowie kleine Mengen Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Lösung gehen. Diese Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand auf etwa  $125^{\circ}$  erhitzt. Hierbei werden die Chloride des Palladiums und Iridiums zu Chlorüren reducirt. Man nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt von jenen Chlorüren ab und versetzt mit Ammoniumchlorid, worauf sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, aus Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak),  $\text{Pt Cl}_4 \cdot 2 \text{N H}_4 \text{Cl}$ , bestehend, abscheidet. Beim Erhitzen desselben verflüchtigen sich Ammoniumchlorid und Chlor, und Platin bleibt im schwammförmigen Zustande (Platinschwamm, Platinmohr) zurück. Im Kalktiegel wird dieser Platinschwamm vor dem Knallgasgebläse niedergeschmolzen und in eine zusammenhängende, stark metallglänzende Masse umgewandelt.

**Eigenschaften.** Das Platin ist ein silberweisses, glänzendes Metall mit einem schwachen Stich in's Stahlgraue. Das spec. Gew. beträgt 21,15 (für geschmolzenes), 21,45 (für gehämmertes Metall). Nächst Gold und Silber ist Platin das dehnbarste Metall und lässt sich zu feinstem Draht ausziehen. Durch Verunreinigungen, besonders durch einen Gehalt an Iridium wird die Dehnbarkeit beeinträchtigt. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt zwischen 1800 und  $2000^{\circ}$ .

An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur beständig und wird von den Mineralsäuren selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch Königswasser wird es gelöst. Eine Anzahl Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn bilden mit dem Platin Legirungen von niedrigem Schmelzpunkt. Auch Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff greifen Platin an.

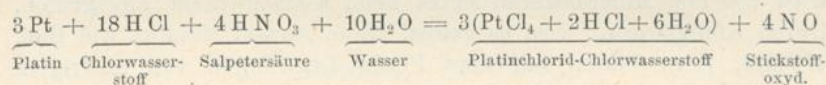
Das Platin findet zur Herstellung mancher Geräthschaften für das chemische Laboratorium (Platintiegel, -schalen, -draht, -löffel, -blech) und für chemische Fabriken (Abdampfschalen und Retorten in Schwefelsäurefabriken) vielfache Anwendung. Der Platinschwamm hat die Fähigkeit, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft an seiner Oberfläche zu verdichten und vermag deshalb stark oxydirende Eigenschaften zu entfalten. Lässt man Wasserstoffgas auf Platinschwamm aufströmen (Döbereiner'sches Feuerzeug), so entsteht bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem auf dem Platinschwamm verdichteten Sauerstoff eine so hohe Reaktionswärme, dass Glühen des Platins und Entzündung des Wasserstoffs eintreten.

Das Platin bildet zwei Reihen von Verbindungen, in welchen es entweder zwei- (Platinverbindungen) oder vierwerthig (Platinverbindungen) ist.

Von seinen Verbindungen sind wegen einer vielfachen Verwendung als Reagenz das Platinchlorid und der Platinchlorid-Chlorwasserstoff wichtig.

**Platinchlorid**, Platintetrachlorid, Platinichlorid,  $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , kann durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen nicht erhalten werden, da hierbei stets die nachfolgend besprochene Verbindung, der Platinchlorid-Chlorwasserstoff, entsteht, welcher bei weiterem Erhitzen nicht nur Salzsäure abgibt, sondern eine durchgreifende Veränderung erleidet. Zur Darstellung des Platinchlorids aus der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs werden auf 1 Molekül des letzteren 2 Mol. Silbernitrat, in Wasser gelöst, hinzugefügt, wobei als Niederschlag ein Gemisch von Platinchlorid-Silberchlorid und Silberchlorid entsteht, während das Filtrat eine silberfreie Lösung von Platinchlorid darstellt, die beim Eindampfen rothe Krystalle obiger Zusammensetzung liefert.

**Platinchlorid-Chlorwasserstoff**,  $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . 1 Th. Platinblech wird in kleine Stücke zerschnitten und zunächst mit warmer Salpetersäure behandelt, um etwa vorhandene fremde Metalle zu entfernen, hierauf mit Wasser abgespült und mit einem Gemisch aus 6 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,124) und 2 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin gelöst ist:



Die Lösung wird auf dem Wasserbade zu einem dicken Sirup eingedunstet, mit Salzsäure gelöst, abermals eingedunstet und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sämtliche Salpetersäure ausgetrieben ist. Hierauf verdampft man zur Krystallisation.

Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bildet eine braunrothe, krystallinische Masse, welche an der Luft zerfließt, von Wasser, Alkohol und Aether leicht gelöst wird.

Die Verbindung bildet mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid (bez. Kaliumhydroxyd und Ammoniak) sehr schwer lösliche, gelbe, krystallinische Niederschläge, welche der Zusammensetzung  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$  (Kalium-Platinchlorid) und  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Ammonium-Platinchlorid, Platinsalmiak) entsprechen. Beim Glühen der Verbindungen hinterbleibt bei dem ersteren Salz ein Gemisch aus

Platin und Kaliumchlorid, bei dem letzteren schwammförmiges metallisches Platin. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff dient daher zum Nachweis und zur Bestimmung von Kalium, Ammoniak, sowie auch vieler organischer Basen, mit welchen er gleichfalls oft gut krystallisirende und meist Krystallwasser enthaltende Platinchlorid-Doppelverbindungen eingeht.

### Zinn.

**Stannum.** Sn = 117,5.

Zwei- und vierwerthig.

Das Zinn ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

**Vorkommen.** Das Zinn findet sich in der Natur an Sauerstoff gebunden als Zinnstein,  $\text{Sn O}_2$ , besonders in Cornwallis (England), Banca, Malacca (Ostindien), Peru, Australien, seltener in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies,  $\text{Sn S}_2$ .

**Gewinnung.** Die Gewinnung des Zinns geschieht aus dem Zinnstein durch Reduktion desselben mit Kohle in Schachtöfen.

**Eigenschaften.** Es ist ein silberweisses, glänzendes, weiches Metall, welches bei  $228^\circ$  schmilzt und ein spec. Gewicht von 7,3 besitzt. Durch hohe Kältegrade (?) geht das Zinn in eine graue Form vom spec. Gew. 5,8 über. Es ist ziemlich beständig an der Luft und verbrennt erst bei Weissgluth mit blendend weissem Licht zu Zinnoxyd. Wird das Zinn auf  $200^\circ$  erhitzt, so ist es so spröde, dass man es pulvern kann. Aetzt man die Oberfläche des geschmolzenen und erstarrten Zinns mit wenig Salzsäure an, so werden oft in vielfacher Verzweigung Krystallisationen sichtbar (*Moirée métallique*). Beim Hin- und Herbiegen von Zinnstangen macht sich zufolge der krystallinischen Beschaffenheit ein knisterndes Geräusch bemerkbar (*Zinngeschrei*). Die grosse Dehnbarkeit des Metalls gestattet ein Walzen und Ausschlagen desselben zu dünnen Blättern (*Blattzinn, Zinnfolie, Stanniol*).

Das Zinn findet eine sehr vielseitige Verwendung. Die Zinnfolie dient zum Umhüllen verschiedener Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände. Mit einem Zinnüberzug versehen (*verzinkt*) werden leicht oxydirbare Metalle, wie Kupfer, Eisen, Blei u. s. w. und daraus Kessel, Pfannen, Leitungsröhren u. s. w. hergestellt. Schnellloth ist eine Legirung von 1 Th. Zinn mit  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{2}$  Th. Blei, unächtes Blattsilber besteht aus einer Legirung aus Zinn und Zink, Britanniametall aus 9 Th. Zinn und 1 Th. Antimon. Als Spiegelbelag dient eine Zinn-Quecksilberlegirung (*Zinnamalgame*).

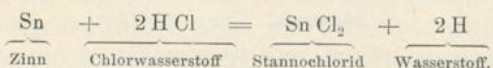


Die vielfachen Zinnlegirungen mit Kupfer sind bereits beim Kupfer besprochen (S. 194).

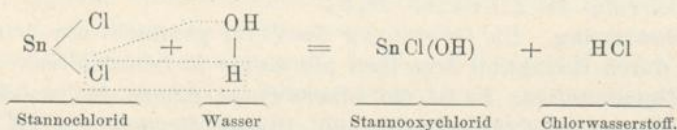
Von dem Zinn sind zwei Reihen von Verbindungen bekannt, in welchen es als zweiwerthiges (Stannoverbindungen) oder vierwerthiges Metall (Stanniverbindungen) auftritt.

#### Verbindungen des Zinns mit Chlor.

**Stannochlorid**, Zinnchlorür, Zinnsalz,  $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ , wird durch Auflösen von Zinnfeile in warmer starker Salzsäure erhalten:

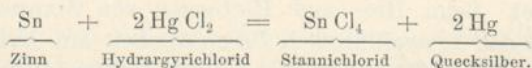


Das Salz krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich in salzsäurehaltigem Wasser leicht und klar lösen. Von viel Wasser wird das Stannochlorid unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes zerlegt:



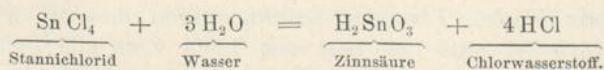
Das Stannochlorid findet als kräftiges Reduktionsmittel häufige Anwendung in der chemischen Industrie, besonders in der Färberei. Eine stark salzsaure Lösung des Zinnchlorürs wird nach dem Deutschen Arzneibuch als Reagenz auf Arsen (s. Arsen S. 102) benutzt.

**Stannichlorid**, Spiritus fumans Libavii,  $\text{SnCl}_4$ , wird durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Zinnfeile und 4 bis 5 Th. Hydrargyrichlorid erhalten:



Es bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse, der Zinnbutter (Butyrum Stanni) von der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$  erstarrt.

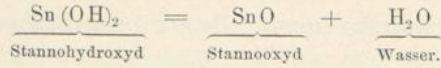
Durch viel Wasser wird das Stannichlorid im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



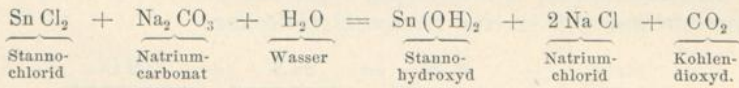
Das Stannichlorid wird unter der Bezeichnung Zinnsolution oder Komposition gleichfalls in der Färberei benutzt.

## Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

**Stannooxyd**, Zinnoxidul,  $\text{SnO}$ , wird als braunschwarzes Pulver beim Erhitzen von Stannohydroxyd im Kohlensäurestrom erhalten:



**Stannohydroxyd**, Zinnhydroxydul,  $\text{Sn(OH)}_2$ , entsteht beim Versetzen einer Zinnchlorürlösung mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag:



Es löst sich in Kalium- und Natriumhydroxyd.

**Stannioxyd**, Zinnoxid,  $\text{SnO}_2$ , kommt in der Natur als Zinnstein vor und wird künstlich durch Glühen von Stannihydroxyd oder von Zinn an der Luft erhalten. Es bildet ein weisses Pulver.

**Stannihydroxyde**. Es sind zwei Zinnhydroxyde bekannt:

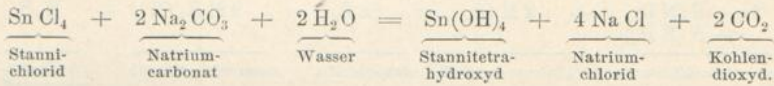
$\text{Sn(OH)}_4$ , die Ortho- oder Alphazinnsäure und

= O

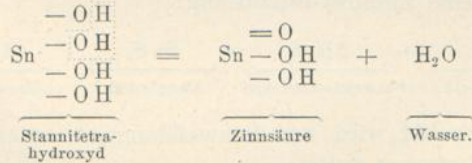
$\text{Sn-OH}$  die gewöhnliche Zinnsäure oder Metazinnsäure.

- OH

Die erstere Verbindung entsteht als ein weisser Niederschlag beim Versetzen von Zinnchloridlösung mit Natriumcarbonat:



Das Stannitetrahydroxyd verliert schnell 1 Molekül Wasser und geht in die gewöhnliche Zinnsäure über:



Die Zinnsäure wird von Salzsäure und Salpetersäure, sowie von ätzenden Alkalien (Kalium- und Natriumhydroxyd) leicht gelöst und bildet in letzterem Falle die zinnsauren Salze oder Stannate (Kalium-, Natriumstannat). Bei längerem Aufbewahren unter Wasser verliert die Zinnsäure die Eigenschaft, von Säuren oder Alkalien

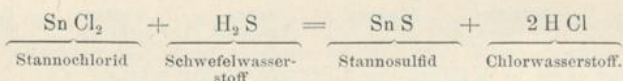
leicht gelöst zu werden: es ist Metazinnsäure, welche die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Zinnsäure hat, gebildet worden.

Die Metazinnsäure entsteht auch bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure.

Sämmtliche Stannihydroxyde liefern beim Glühen Zinnoxid.

#### Schwefelverbindungen des Zinns.

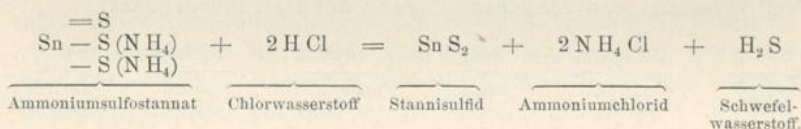
**Stannosulfid**, Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn,  $\text{SnS}$ , wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Stannoehloridlösung:



Der Niederschlag wird beim Behandeln mit Schwefelammon und Schwefelblüthe zu Ammoniumsulfostannat gelöst:



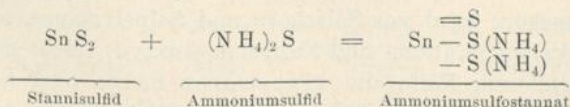
aus welcher Lösung auf Hinzufügen verdünnter Mineralsäure Stannosulfid gefällt wird:



**Stannisulfid**, Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn,  $\text{SnS}_2$ , wird als gelber Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinnoxidsalzlösung:



Das Stannisulfid wird von Schwefelammon unter Bildung von Ammoniumsulfostannat gelöst:



und auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure wieder abgeschieden.

## Nachweis der Zinnverbindungen.

Die Verbindungen des Zinns werden beim Erhitzen auf Kohle mit Soda und Kaliumcyanid vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme zu weichem, metallischem Zinn reducirt.

Schwefelwasserstoff ruft in den Stannosalzlösungen einen braunschwarzen (Stannosulfid), in den Stannisalzlösungen einen gelben Niederschlag (Stannisulfid) hervor.