

Anorganischer Theil.

I.

Die Metalloide.

Eintheilung der Metalloide.

Einwerthige:	{ Wasserstoff. Chlor, Brom, Jod, Fluor.
Zweiwerthige:	{ Sauerstoff. Schwefel, Selen, Tellur (auch vier- und sechswerthig).
Dreiwertige:	{ Bor. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (auch fünfwerthig).
Vierwerthige:	{ Kohlenstoff, Silicium.

Wasserstoff.

Hydrogenium*). H = 1.

Einwerthig.

Der Wasserstoff wurde im 16. Jahrhundert zuerst von Paracelsus beobachtet, als derselbe verdünnte Säuren auf Metalle einwirken liess. Erst im 18. Jahrhundert erkannte Cavendish (1766) den Wasserstoff als eigenthümliche Gasart, und Lavoisier lehrte später, dass dieselbe beim Verbrennen Wasser liefert.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich auf der Erde im freien Zustande sehr selten, so in einigen vulkanischen Gasen, als Zersetzungsstoff organischer Verbindungen (in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere), in dem Steinsalz von Wieliczka, in grossen Mengen aber auf der Sonne und anderen Fixsternen. Chemisch gebunden bildet der Wasserstoff einen Bestandtheil des Wassers und der meisten organischen Körper.

Darstellung. Man kann den Wasserstoff aus dem Wasser frei machen:

*) Abgeleitet von ἕδωρ (hydor) Wasser und γεννάω (gennaō), ich erzeuge.

1. durch den galvanischen Strom (durch Elektrolyse), wobei am negativen Pol dem Raum nach doppelt so viel Wasserstoffgas auftritt, wie am positiven Pol Sauerstoffgas (Fig. 8);

2. durch Einwirkung gewisser Metalle, wie Kalium oder Natrium auf Wasser. Man wirft ein linsengrosses Stückchen Kalium auf Wasser; mit grosser Lebhaftigkeit wird Wasserstoff entwickelt, welcher sich durch die bedeutende Reaktionswärme entzündet und wiederum zu Wasser verbrennt. Bei der Einwirkung von Natriummetall auf Wasser bewegt sich die schmelzende Natriumkugel auf demselben lebhaft hin und her, doch das entwickelte Wasserstoffgas kommt meist nicht zur Entzündung.

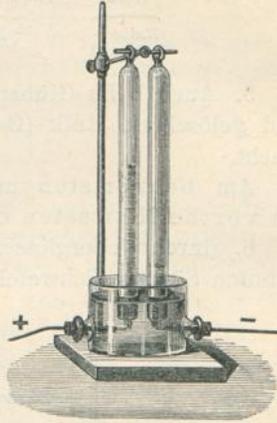
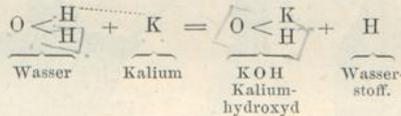


Fig. 8. Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers.



Andere Metalle vermögen erst bei Glühhitze das Wasser zu zerlegen, so z. B. Eisen und Zink. Zu dem Zwecke treibt man

3. Wasserdämpfe durch ein mit Eisendrehspähnen gefülltes und zur Rothgluth erhitztes Rohr (Flintenlauf). Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen zu Eisenoxyduloxyd, während der Wasserstoff als Gas austritt und über Wasser aufgefangen werden kann (Fig. 9).

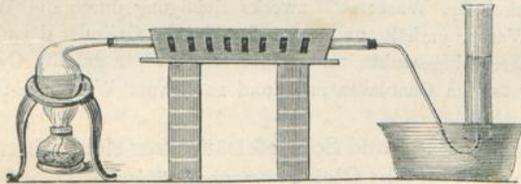
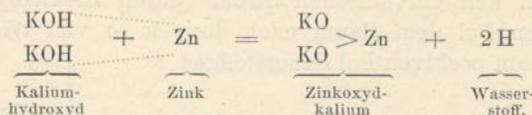


Fig. 9. Vorrichtung zum Leiten von Wasserdämpfen über glühende Eisendrehspähne.

4. Erwärmt man fein vertheiltes Zink (Zinkstaub) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge), so findet gleichfalls Wasserstoffentwicklung statt:



5. Auch beim Glühen eines innigen Gemisches von Zinkstaub und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) wird Wasserstoff frei gemacht.

Am bequemsten und für die Darstellung kleiner Mengen am vortheilhaftesten erhält man den Wasserstoff

6. durch Uebergiessen von Metallen (Zink oder Eisen) mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure).

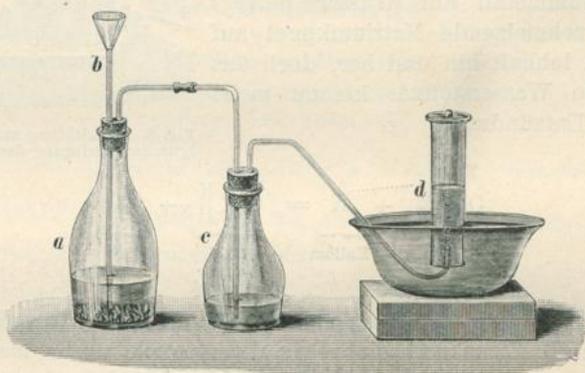
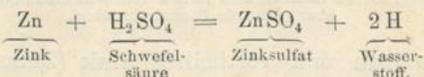


Fig. 10. Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und verdünnten Säuren.

Man bringt Zink in kleinen Stücken (granulirt) in die Entwicklungsflasche a (Fig. 10), giesst durch das Trichterrohr b zunächst Wasser und lässt hierauf den vierten Theil vom Wasser an conc. Schwefelsäure nachfließen. Man leitet den sich entwickelnden Wasserstoff zwecks Reinigung durch die Waschflasche c, welche etwas Wasser enthält, und fängt das Gas im Cylinder d auf. Der in eine Schale mit Wasser eingesenkte und selbst mit Wasser gefüllte Cylinder d wird durch die eintretenden Gasblasen nach und nach vom Wasser entleert und mit Wasserstoff angefüllt.

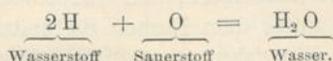
Die zwischen Zink und Schwefelsäure vor sich gehende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei einer Temperatur von -140° und

durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Wasserstoff ist $14\frac{1}{2}$ mal leichter als Luft, sein spec. Gew. beträgt 0,0693.

Der Wasserstoff ist brennbar und verbrennt, indem er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, mit schwach bläulicher Flamme zu Wasser:



Mit Luft oder Sauerstoff gemengt und angezündet, verbrennt der Wasserstoff unter heftigen Explosionserscheinungen (Knallgas).

Beim Anzünden von Wasserstoffgas ist daher grosse Vorsicht geboten und zu beachten, dass man die in den Entwicklungsgefässen vorhandene atmosphärische Luft zuvor durch den Wasserstoff austreiben muss, wozu in der Regel mehrere Minuten erforderlich sind. Vor dem Anzünden umgiebt man dann noch vorsichtigerweise das Entwicklungsgefäss mit einem Tuch.

Beim Verbrennen von Wasserstoff in reinem Sauerstoff (Knallgasgebläse) wird eine sehr hohe Temperatur erzielt, durch welche schwer schmelzbare Körper, wie Platin, verflüssigt werden können.

Der Wasserstoff ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel und führt in der Hitze die meisten Metalloxyde in Metalle über.

Chlor.

Chlorum^{*)}. Cl = 35,5.

Einwerthig.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein entdeckt und daher anfänglich als „dephlogistisirte Salzsäure“ bezeichnet. Erst 1811 erkannte Davy das Chlor als einfachen Körper und benannte denselben nach seiner grünlichgelben Farbe. *enthalten
in
Kohlensäure*

Vorkommen. Das Chlor kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor. In Verbindung mit Wasserstoff bildet es die Chlorwasserstoffsäure, die sich in einigen Dampfauströmungen vulkanischer Gegenden, auch im Magensaft findet. Unter den Verbindungen mit Metallen ist das Chlornatrium oder Kochsalz die verbreitetste. Dasselbe bildet einen Bestandtheil des

^{*)} Der Name ist abgeleitet von der Farbe des Chlors: *χλωρός* (chloros) grünlichgelb.

Meerwassers und kommt ausserdem an vielen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. An Kalium gebunden (Chlorkalium) findet sich das Element als Sylvin, sowie in Verbindung mit einigen anderen Metallen in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Chlors benutzt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff, den Chlorwasserstoff, welcher in wässriger Lösung unter dem Namen Salzsäure im Handel erhältlich ist. Bei der Einwirkung von leicht Sauerstoff abgebenden

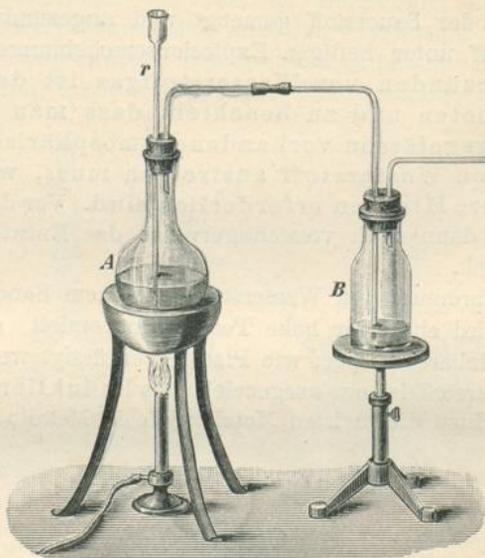
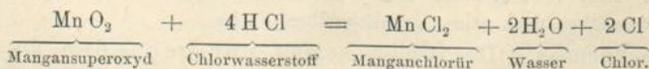


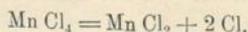
Fig. 11. Apparat zur Chlorgasdarstellung.

Körpern, z. B. Mangansuperoxyd (Braunstein) auf Chlorwasserstoff zerfällt der letztere unter Abgabe freien Chlors und Bildung von Wasser*):

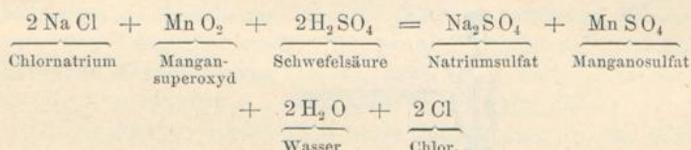


Man giebt in den Kolben A (Fig. 11) erbsengrosse Stücke Braunstein, lässt durch die bis auf den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre r Salzsäure einfließen, sodass die Braunsteinstücke

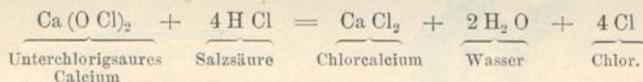
*) Anm. Zunächst entsteht Mangantetrachlorid, welches durch die Wärme in Manganchlorür und Chlor zerlegt wird:



gerade bedeckt sind, und erwärmt im Wasser- oder Sandbade. Das sich entwickelnde Chlor leitet man durch die Waschflasche B, welche wenig Wasser enthält, und kann es sodann über warmem Wasser auffangen oder, wenn man es im trockenen Zustande erhalten will, über Schwefelsäure. Letztere hält die mitgerissene Feuchtigkeit zurück. An Stelle der zur Chlorentwicklung benutzten Salzsäure kann man auch auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz verdünnte Schwefelsäure fließen lassen. Die Einwirkung vollzieht sich sodann in der Weise, dass neben Natriumsulfat Manganosulfat, Wasser und Chlor entstehen:



Auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk wird Chlor entwickelt. Chlorkalk besteht im Wesentlichen aus unterchlorigsaurem Calcium $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, welches durch Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:



Um für Laboratoriumszwecke jederzeit kleine Mengen Chlor zur Verfügung zu haben, formt man Chlorkalk unter Zusatz von Gyps zu kleinen Würfeln, giebt dieselben in einen Kipp'schen Apparat (Fig. 12), dessen untere Kugel A sie nahezu anfüllen, und lässt durch die Sicherheitsröhre r Salzsäure einfließen. Die Chlorentwicklung beginnt sogleich; durch Oeffnen des Hahns h entweicht das Gas. Schliesst man den Hahn, so wird das in der Kugel B sich ansammelnde Gas einen Druck auf die im Raum A befindliche Flüssigkeit ausüben und diese durch die Ausmündungsröhre k in den Raum C zurückdrängen. Damit hört aber auch die weitere Einwirkung der Salzsäure auf die Chlorkalkwürfel auf; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der nur durch Wiederöffnen des Hahns h unterbrochen wird. Die in C hinaufgedrückte Flüssigkeit sinkt dann in den Raum A zurück, und das Gas entweicht aus dem Raum B durch h.

Der Kipp'sche Apparat wird auch zur Darstellung anderer Gase (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w.) in Gebrauch gezogen.

Eine Lösung des Chlors in Wasser, das Chlorwasser, Aqua chlorata (Liquor Chlori, Aqua oxymuriatica) wird medicinisch

verwendet. Zur Bereitung kleiner Mengen Chlorwasser verfährt man wie folgt:

Den 500 ccm-Kolben A (Fig. 11), welcher in ein durch Gas oder Spiritus heizbares Wasserbad eingesetzt ist, füllt man zu $\frac{3}{4}$ mit erbsengrossen Braunsteinstücken und lässt durch die Trichterröhre r bis 250 g roher Salzsäure (30procentiger) einfließen. Letztere muss die Braunsteinstücke nahezu bedecken. Man erhitzt nun das Wasser des Wasserbades zum Sieden, nachdem man an die Waschflasche B mittels Gummischlauches ein in das Aufnahmegefäss C (Fig. 13) mündendes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschlossen hat. Das ca. 1 Liter fassende, aus weissem Glase bestehende Aufnahmegefäss ist zur Hälfte mit Wasser

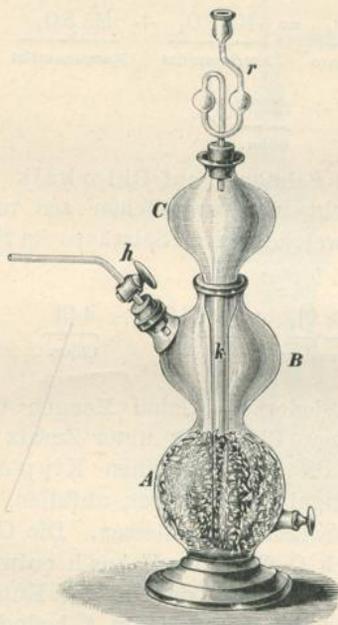


Fig. 12. Kipp'scher Apparat.

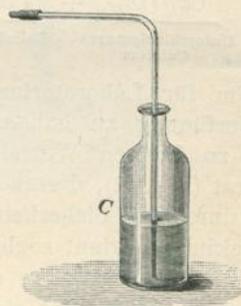


Fig. 13. Aufnahmegefäss für Chlorwasser.

gefüllt und durch einen Glasstopfen verschliessbar. Beginnt der über dem Wasser befindliche freie Raum des Aufnahmegefässes sich mit grüngelblichem Gas zu füllen, so ersetzt man das Gefäss durch ein gleich grosses zweites, ebenfalls halb mit Wasser gefülltes, verschliesst das erstere mit dem dazu gehörigen Glasstopfen und schüttelt um. Das Wasser löst das Gas und beim Abnehmen des Glasstopfens dringt die äussere Luft mit Gewalt in die Flasche ein. Man wechselt nun mit Einleiten und Umschütteln der beiden Flaschen so lange ab, bis dieselben mit Chlor gesättigte Lösungen enthalten, was sich daran kenntlich macht, dass beim Abheben des Stopfens ein Einströmen von Luft nicht mehr bemerkbar ist. Hiernach entleert man die Flaschen, sie durch zwei neue Aufnahmegefässe

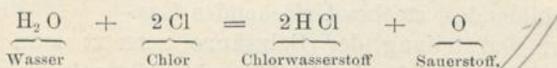
ersetzend, in kleinere, gegen 200 g haltende, dunkel gefärbte Flaschen. Man füllt diese bis an den Hals, verschliesst mit einem Glasstopfen, überbindet mit Pergamentpapier und bewahrt sie an einem kühlen Orte auf. Da das Licht zersetzend auf Chlorwasser einwirkt, umgiebt man zweckmässig auch schon während des Einleitens das Aufnahmegefäss mit einem dunklen Tuche.

Man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Chlorentwicklung an einem luftigen Orte, im Freien oder unter einem guten Abzuge vorgenommen wird. Chloreinathmung ist der Gesundheit sehr nachtheilig. Als Gegenmittel wendet man an: das Aufathmen von Aether- oder Alkoholdampf; auch empfiehlt sich, einige Tropfen Spiritus Aetheris nitrosi mit Wasser verdünnt zu verschlucken.

Die grösste Menge Chlor wird von Wasser bei einer Temperatur gegen $+10^{\circ}$ aufgenommen, weshalb man das mit Chlor zu sättigende Wasser am besten auf dieser Temperatur erhält. Bei einer Temperatur von gegen $+2^{\circ}$ entstehen Krystalle von Chlorhydrat, $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, welche die Leitungsröhre verstopfen.

Das Chlorwasser bildet eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 Th. mindestens 4 Th. Chlor enthalten soll.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlichgelbes Gas von erstickendem Geruch. Durch Abkühlung auf -40° oder bei 15° unter einem Druck von 4 Atmosphären lässt es sich zu einer schweren, dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. Das spec. Gewicht des Gases beträgt 2,45 auf Luft bezogen. Wasser löst bei 10° die grösste Menge Chlor, nämlich 2,585 Raumtheile. Die wässrige Lösung, das Chlorwasser, wird durch das Sonnenlicht zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff entweicht:



Man kann diese Zersetzung durch folgenden Versuch veranschaulichen:

Eine lange, unten zugeschmolzene Glasröhre füllt man mit Chlorwasser bis zum Rande, stellt dieselbe umgekehrt in ein Schälchen mit Chlorwasser, ohne dass Flüssigkeit herausfliesst, und setzt die Glasröhre, das zugeschmolzene Ende nach oben gerichtet, dem Sonnenlichte aus. Man bemerkt alsbald ein Aufsteigen von Gasbläschen (Sauerstoff), die sich im oberen Theil der Röhre ansammeln. —

Die Bildung von Chlorwasserstoff in Chlorwasser kann man dadurch nachweisen, dass man letzteres mit metallischem Quecksilber schüttelt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Die über dem gebildeten schwarzen Chlorquecksilber stehende Flüssigkeit röthet blaues Lackmuspapier, wenn Salzsäure zugegen war. Letztere greift das Quecksilber nicht an.

Das Chlor besitzt eine starke Verwandtschaft zu fast allen Elementen. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Metallchloriden.

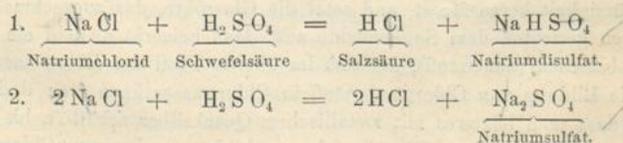
Wirft man gepulvertes Antimon oder Wismuth in ein mit trockenem Chlorgase gefülltes Gefäß, so findet die Bildung von Chlormetallen unter Feuererscheinung statt.

Das Chlor zerstört organische Körper, indem es Wasserstoff denselben entzieht. Hierauf beruht auch die Fähigkeit des Chlors, organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarbstoffe, zu bleichen (z. B. Lackmus, Indigo). Fäulnisstoffe und Bakterien werden durch das Chlor zerstört; daher seine Anwendung zu Desinfektionszwecken. —

Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff: Chlorwasserstoff, Salzsäuregas, HCl , bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente. Im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Vereinigung nur allmähig, im vollen Sonnenlichte, auch beim Durchschlagen elektrischer Funken, sogleich und unter heftiger Explosion. Eine wässrige Auflösung von Chlorwasserstoff führt den Namen Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum* und ist im Handel in verschiedenen Reinheitsgraden (*Acid. hydrochloric. crudum* oder rohe Salzsäure, *Acid. hydrochloric. purum* oder reine Salzsäure) und in verschiedenen Stärkegraden erhältlich. Letztere sind entweder nach Procenten (die reine Salzsäure des deutschen Arzneibuches ist eine 25 Gewichts-Proc. HCl haltende Säure) oder nach dem specifischen Gewicht oder endlich nach Baumé-Graden ausgedrückt, welche letztere Bezeichnung sich besonders in der Technik erhalten hat.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, an feuchter oder besonders ammoniakhaltiger Luft weisse Nebel bildendes, stechend riechendes Gas.

Zur **Darstellung der Salzsäure** zersetzt man Metallchloride, hauptsächlich Kochsalz (Natriumchlorid), mit Schwefelsäure. Je nachdem man hierbei 1 oder 2 Moleküle Kochsalz auf 1 Molekül Schwefelsäure anwendet, entstehen neben Salzsäure entweder saures schwefelsaures (Natriumdisulfat) oder einfach schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat):



Die vollständige Entbindung der Salzsäure nach der im Sinne der Formel 2 sich vollziehenden Einwirkung geschieht erst bei höherer Temperatur (gegen 300°). Man wendet daher die unter 1 angegebenen Verhältnisse an, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefel-

säure, und kann schon bei einer Temperatur von gegen 100 bis 110° die Einwirkung zu Ende führen.

Die Salzsäure erscheint im Handel meist als Erzeugniss der chemischen Grossindustrie. Eine stark verunreinigte Salzsäure wird als Nebenstoff bei der Darstellung von Soda (s. dort!) nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen. Man bereitet aus dieser Säure durch wiederholte, vorsichtig geleitete Destillation die reine

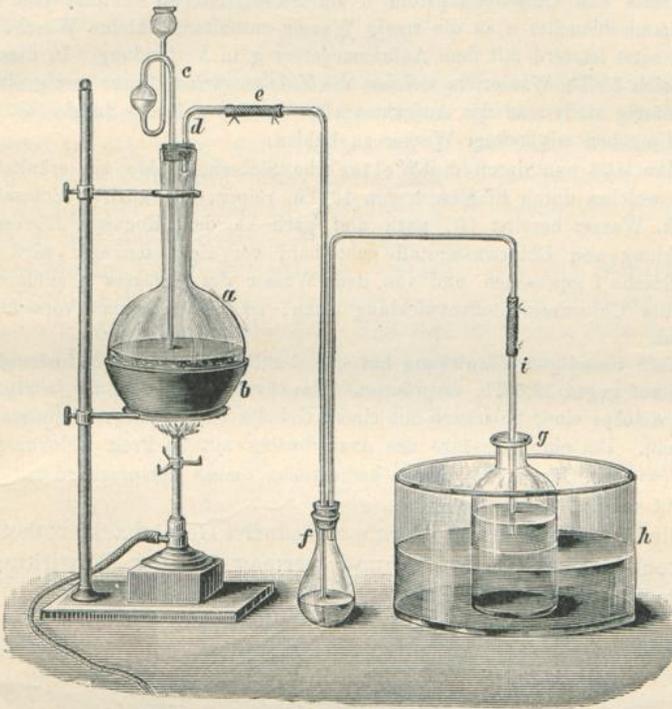
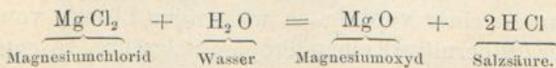


Fig. 14. Vorrichtung zur Salzsäuredarstellung.

Salzsäure oder gewinnt letztere durch Behandeln von reinem Kochsalz mit reiner Schwefelsäure.

Neuerdings wird das in den Stassfurter Salzlagern in grossen Mengen sich findende Magnesiumchlorid zur Salzsäuredarstellung verwendet, indem man es mit Wasserdämpfen erhitzt. Hierbei wird neben Salzsäure Magnesiumoxychlorid bez. Magnesiumoxyd (Magnesia) gebildet:



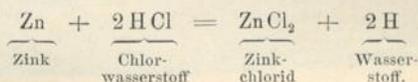
Zur Darstellung kleiner Mengen reiner Salzsäure verfährt man, wie folgt:

Man trägt in den Rundkolben a (Fig. 14), welcher bis gegen 5 Liter Inhalt fassen kann, 10 Th. grober Krystalle eines von Arsen, Brom- und Jodverbindungen freien, trockenen Kochsalzes ein, setzt den etwa bis zur Hälfte gefüllten Kolben in das Sandbad b und verschliesst ihn mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen, in dessen Oeffnungen man einerseits das Welter'sche Sicherheitsrohr c, andererseits das Gasableitungsrohr d einfügt. Letzteres schliesst man mittels des Gummischlauches e an die wenig Wasser enthaltende kleine Waschflasche f an und setzt letztere mit dem Aufnahmegefäss g in Verbindung. In diesem befinden sich 15 Th. Wasser, in welches die Zuleitungsrohre i nur wenig eintaucht. Zweckmässig stellt man das Aufnahmegefäss in eine grössere Schale (h), um es durch Umgeben mit kaltem Wasser zu kühlen.

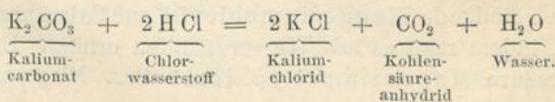
Man lässt nun durch die Welter'sche Sicherheitsrohre ein erkaltetes Gemisch, welches durch Eingiessen von 18 Th. reiner, concentrirter Schwefelsäure in 4 Th. Wasser bereitet ist, nach und nach zu dem Kochsalz fliessen. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff geht bald vor sich; derselbe wird in der Waschflasche f gewaschen und von dem Wasser des Gefässes g aufgenommen. Lässt die Chlorwasserstoffentwicklung nach, so erwärmt man vorsichtig das Sandbad.

Nach beendigter Einwirkung hat sich der Rauminhalt des Aufnahmegefässes von 15 auf gegen 18,5 Th. vergrössert. Das spec. Gew. des Inhalts beträgt gegen 1,138, welches einer Salzsäure mit einem Gehalte von 28 Proc. Chlorwasserstoff entspricht. Um eine Salzsäure des Arzneibuches mit 25 Proc. Chlorwasserstoffgehalt (= spec. Gew. 1,124) daraus herzustellen, muss entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Die Salzsäure besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) und vermag bei der Einwirkung auf Metalle ihren Wasserstoff gegen letztere auszutauschen:



Bei der Einwirkung der Salzsäure auf kohlensaure Salze entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen, während neben Wasser Metallchlorid entsteht:



Fügt man zu einer verdünnten wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber (Silbernitrat) einen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine weisse Fällung von Chlorsilber, welches, dem direkten Sonnenlichte

ausgesetzt, sich schwärzt. Beim Hinzufügen von überschüssigem Salmiakgeist wird es gelöst. Man benutzt dieses Verhalten gegen Silbernitrat zum Nachweise des Chlorwasserstoffs.

Brom.

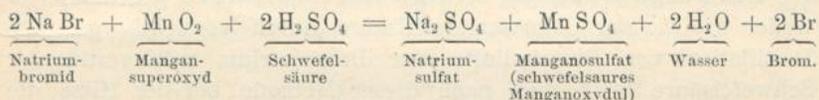
Bromum *), Br = 80.

Einwerthig.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Meerwasser entdeckt.

Vorkommen. Das Brom kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor, besonders an Kalium, Natrium, Magnesium. Solche Metallbromide finden sich im Meerwasser, in mehreren Salzquellen (Kreuznach, Kissingen), in besonders reichlicher Menge in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Die Mutterlaugen, welche von der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze herrühren und reich an Bromsalzen sind, werden zur Trockene verdampft, und das Brom aus den Salzen in ähnlicher Weise frei gemacht, wie das Chlor aus dem Chlornatrium, nämlich unter Hinzufügung von Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure:



Die erwähnten Mutterlaugen enthalten neben Bromsalzen aber auch Chlormetalle. Um nun die gleichzeitige Entwicklung von Chlor zu vermeiden, wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als zur Zersetzung der Bromsalze, welche zuerst erfolgt, nöthig ist.

Das dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen aufgefangen.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkelrothbraune, chlorähnlich riechende, schwere Flüssigkeit (spec. Gew. 2,9 bis 3), welche schon bei gewöhnlicher Wärme gelbrothe Dämpfe bildet. Man bewahrt das Brom daher unter Wasser auf. Es löst sich in 30 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tiefrothgelber Farbe. Die wässrige Lösung des Broms (0,5 auf 100 Th.) führt den Namen Bromwasser, Aqua bromata. Bei $-24,5^{\circ}$ erstarrt das Brom zu einer dunkelrothbraunen,

*) Der Name ist abgeleitet von dem üblen Geruche des Elements: βρωμος (bromos), Gestank.

metallglänzenden Krystallmasse; wasserhaltiges Brom wird schon bei -8° fest. Zwischen 58 und 59° siedet es.

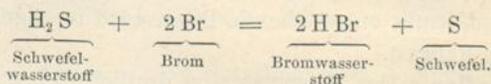
Das Brom steht in chemischer Hinsicht dem Chlor sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel etwas schwächer als dieses. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metallbromiden) wird das Brom durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässerigen Bromkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so erscheint letzteres, nachdem es sich zufolge seiner Schwere am Boden des Probirglases angesammelt hat, durch gelöstes Brom rothgelb gefärbt.

Das Brom ist sehr giftig; sein Dampf reizt heftig die Athmungsorgane.

Während das Chlor mit dem Wasserstoff schon im Sonnenlicht sich leicht zu Chlorwasserstoff vereinigt, geht das Brom mit Wasserstoff eine Verbindung zu Bromwasserstoff erst bei Glühhitze oder in Berührung mit Platinschwamm ein.

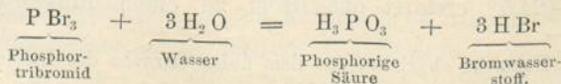
Bromwasserstoff, HBr. In den Handel gelangt eine in ihren Eigenschaften der Salzsäure ähnliche, farblose, wässerige Lösung unter dem Namen Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum, welche 25 Proc. HBr enthält und das spec. Gewicht 1,204 besitzt.

Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure geschieht entweder wie die der Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtig geleitete Destillation von Bromkalium oder Bromnatrium mit verdünnter Schwefelsäure oder, weil nach dieser Methode bei der Hitze die Schwefelsäure leicht zersetzend auf den Bromwasserstoff einwirkt, besser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf unter Wasser befindliches Brom. Im Wesentlichen vollzieht sich die Einwirkung hierbei im Sinne folgender Gleichung:



Man erwärmt schwach, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, destillirt die Bromwasserstoffsäure aus einem Sandbade und bringt das Destillat auf die verlangte Stärke.

Auch durch Behandeln von Phosphortribromid mit wenig Wasser entsteht Bromwasserstoff:



Jod.

Jodum *). J = 127.

Einwerthig.

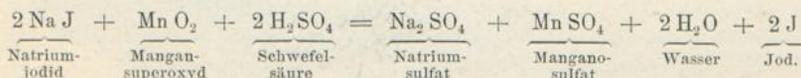
Das Jod wurde zuerst 1812 von Courtois beim Verarbeiten von Varec-
laugen auf Soda beobachtet. Varec oder Varech nennt man in Frankreich
(Normandie) die durch Veraschen von Seealgen erhaltenen Rückstände; in Eng-
land führen sie die Bezeichnung Kelp.

Vorkommen. Das Jod findet sich nur an Metalle gebunden in
der Natur. Solche Metalljodide kommen in manchen Salzquellen
und Salzlagern vor; in einigen Silbererzen, Thonschiefern, auch in
den Steinkohlen, ferner in allen See- und Strandpflanzen, besonders
in den Fucus- und Laminaria-Arten, in vielen Seethieren, wie
im Badeschwamm, in den Seesternen, dem Thran der Seefische. Das
Meerwasser enthält auf 300000 Th. 1 Th. Jod.

In Europa dient vorwiegend die Asche der Fuceae (Fucus,
Laminaria), welche in weitaus grösster Menge das Jod aus dem
Meerwasser aufnehmen (die Asche enthält gegen 0,5 Proc.), zur Jod-
gewinnung; in Amerika werden besonders die Mutterlaugen des
Chilialpeters zu gleichem Zwecke benutzt.

Gewinnung. Die Jodgewinnung geschieht:

1. Wie die des Chlors oder Broms, indem man die Jodide mit
Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterwirft:



Da neben den Jodiden auch Chloride und Bromide in der Asche
der Meeresalgen vorkommen, die Jodide aber vor den Chloriden
und Bromiden durch Braunstein und Schwefelsäure eine Zerlegung
erfahren, so wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als gerade
zur Zersetzung der Jodide erforderlich ist und lässt die Temperatur
nicht über 100° steigen.

Zur Verarbeitung der Asche der Meeresalgen in England (Glasgow) wird
dieselbe zunächst mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge auf ein spec. Gew.
von 1,18—1,20 eingedampft, und die beim Erkalten auskrystallisirenden Salze,
hauptsächlich Natriumchlorid neben Natriumcarbonat, werden entfernt. Man
dampft von neuem ein und versetzt nach Entfernung der wiederum ausgeschie-
denen Krystallisationen die erhaltene Jodlange vom spec. Gew. 1,3—1,4 in flachen
Schalen mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,7) um die kohlensauen Salze und die

*) Der Name leitet sich ab von der veilchenblauen (ιώδης) (jodes)
Farbe des Joddampfes.

Schwefelverbindungen zu zerlegen. Es entweichen Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff; nach mehrtägiger Ruhe giesst man von den auskrystallisirten schwefelsauren Alkalien ab und bringt nun die Jodlauge nebst Braunstein und Schwefelsäure in Destillationsapparate, die aus gusseisernen Kesseln mit Bleihelmen *b* bestehen (s. Fig. 15). Letztere sind durch zwei Bleiröhren mit Tubus *a* mit zwei Reihen birnförmiger, ungekühlter Vorlagen aus gebranntem Thon verbunden. Die in den Helmen noch befindlichen anderen zwei verschliessbaren Oeffnungen dienen zum Einfüllen der Lauge und zum Beobachten der Jodentwicklung.

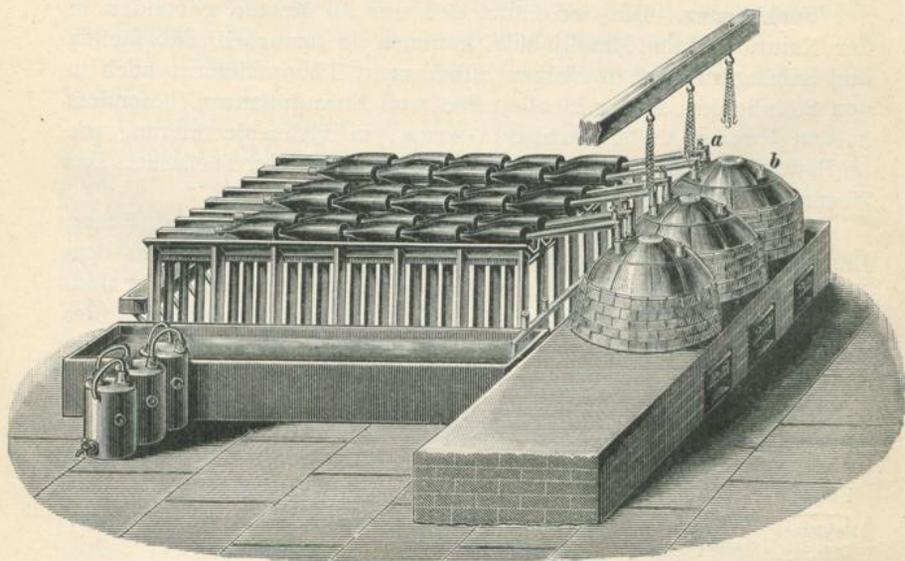


Fig. 15. Vorrichtung zur Jodgewinnung.

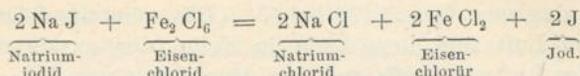
Man giebt so lange Braunstein, bez. Schwefelsäure nach, als noch violette Dämpfe sich entwickeln und verarbeitet den Rückstand auf Brom. Das Jod verdichtet sich in den Vorlagen in blättrigen Krystallen.

2. In Frankreich wird das Jod in der Weise gewonnen, dass man in die von fremden Salzen grösstentheils befreite Jodlauge Chlor einleitet:



Hierbei scheidet sich das Jod als nahezu schwarzes Pulver ab. Ein Ueberschuss an Chlor ist zu vermeiden, da dasselbe das bereits abgeschiedene Jod in leichtlösliches Chlorjod überführen würde.

3. Das Jod lässt sich auch aus dem Natriumjodid durch Destillation mit Eisenchlorid frei machen:



4. Im Chilialpeter kommt das Jod bis zu 0,5 Proc. als jodsaures Natrium vor. Mit Hilfe von schwefliger Säure reducirt man dieses Salz, d. h. nimmt demselben Sauerstoff fort, und fällt das Jod sodann mit schwefelsaurem Kupfer (Cuprisulfat) als Kupferjodür (Cuprojodid), s. Kupfer.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Jod, das Rohjod, wird durch eine sorgfältig ausgeführte Sublimation aus thönernen Retorten, die in ein Sandbad eingesetzt sind, gereinigt und kommt dann als Jodum resublimatum in den Handel.

Eigenschaften. Das Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigenthümlichem Geruche, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden und Stärkelösung blau färben. In etwa 5000 Th. Wasser, sowie in 10 Th. Weingeist ist das Jod mit brauner Farbe löslich. Die weingeistige Lösung führt den Namen Jodtinktur, Tinctura Jodi, und wird äusserlich medicinisch angewendet. Von Aether und Jodkaliumlösung wird Jod mit brauner, von Chloroform mit violetter Farbe reichlich gelöst. Das spec. Gew. des Jods ist 4,948 bei 17°, der Schmelzpunkt liegt bei 114°, der Siedepunkt über 200°. Im luftleeren Raum lässt es sich, ohne zu schmelzen, verdampfen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich und bedeckt, wenn diese Verflüchtigung in einem geschlossenen Gefässe geschieht, die Wände desselben nach und nach mit kleinen glänzenden Krystallen.

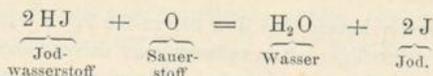
Das Jod steht in chemischer Hinsicht dem Chlor und Brom sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel schwächer als diese. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metalljodiden) wird das Jod durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässrigen Jodkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so nimmt letzteres das ausgeschiedene Jod mit violetter Farbe auf.

Aus einem Gemisch von Brom- und Jodnatrium wird durch Chlor zuerst das Jod frei gemacht; man kann daher selbst kleine Mengen Jodnatrium in Bromnatrium durch sehr vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser und darauffolgendes Ausschütteln mit Chloroform nachweisen.

Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoff, HJ, wird in einer der Darstellung des Bromwasserstoffs entsprechenden Weise erhalten. Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, an feuchter Luft Nebel bildendes Gas.

H₂S + J = 2HJ + S

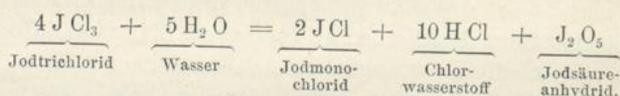
Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung raucht stark und besitzt das spec. Gew. 1,99. Eine 25 Proc. HJ enthaltende Jodwasserstoffsäure hat das spec. Gew. 1,239 bei 15°. Die wässrige Säure bräunt sich an der Luft und dem Licht in Folge der oxydirenden Einwirkung des Luftsauerstoffs und der Abspaltung von Jod:



Das Jod verbindet sich mit dem Chlor und Brom in verschiedenen Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen hat das

Jodtrichlorid, Jodum trichloratum, JCl_3 , seiner antiseptischen Eigenschaften wegen medicinische Verwendung gefunden. Das Jodtrichlorid entsteht durch Ueberleiten von getrocknetem Chlor über schwach erwärmtes Jod; das sich verflüchtigende Jodtrichlorid setzt sich an dem kälteren Theil des Apparates krystallinisch an. Es bildet lange, gelbe Nadeln, die beim Aufbewahren die Form rhombischer Tafeln annehmen, an der Luft stark rauchen, zu Husten und Thränen reizen und sehr leicht Feuchtigkeit anziehen.

Mit Wasser werden sie, wie folgt, zersetzt:



Bei medicinischer Verwendung der wässrigen Lösung ist das Jodmonochlorid der Hauptträger der antiseptischen Wirkung.

Fluor.

Fluorum*). Fl = 19.

Einwerthig.

Schon seit 1810, als Ampère die Flusssäure untersuchte, wird das Fluor zu den Elementen gezählt, seine Abscheidung als Element ist jedoch erst vor wenigen Jahren durch H. Moissan mit Sicherheit bewirkt.

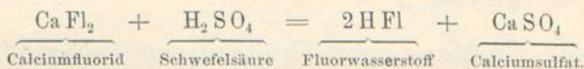
Vorkommen. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen sind der Flussspat (Calciumfluorid, CaF_2) und der in Grönland sich findende Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid, $\text{AlF}_3 + 3 \text{ NaF}$). In geringer Menge sind Fluorverbindungen in vielen Pflanzen, sowie in den Knochen und Zähnen der Thiere nachgewiesen worden.

*) Der Flussspat, Spatum fluoricum, ist geeignet, bei der Ausbringung von Metallen aus den Erzen leichtflüssige, d. h. leicht schmelzbare Schlacken zu bilden. Das neben Calcium im Flussspat enthaltene Element hat daher den Namen Fluor erhalten.

Gewinnung und Eigenschaften. H. Moissan hat die Abscheidung des freien Fluors durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure, welche Kaliumfluorid enthält, bewirkt. Das Fluor bildet ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, an unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Es verbindet sich mit Wasserstoff schon im Dunkeln, ohne dass dabei Erwärmung stattfindet. Von Quecksilber wird Fluor unter Bildung von hellgelbem Fluorquecksilber aufgenommen; Gold und Platin werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Sowohl Brom- wie Jodkalium, ja selbst geschmolzenes Chlorkalium werden vom Fluor unter Entbindung von Brom, Jod, Chlor zersetzt. Wasser wird in der Kälte unter Bildung von Fluorwasserstoff und ozonisirtem Sauerstoff zerlegt. Wasserstoffhaltige organische Körper werden heftig angegriffen; ein Stück Kork verkohlt sofort im Fluor und entflammt. Ebenso werden Alkohol, Aether, Petroleum durch Fluor entzündet.

Das Fluor zeigt also ähnliche Eigenschaften wie das Chlor, nur in wesentlich verstärktem Maassstabe.

Von seinen Verbindungen ist diejenige mit Wasserstoff die wichtigste: Fluorwasserstoff, Flusssäure, Acidum fluoricum, HF. Man gewinnt diese Säure durch Destillation von fein gepulvertem Flussspat mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:



Die Destillation wird in Gefässen aus Platin oder Blei vorgenommen, die man mit einer gut gekühlten, etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Röhrenvorlage (Fig. 16) verbindet.

Der wasserfreie Fluorwasserstoff bildet eine farblose, an der Luft rauchende, stark Wasser anziehende Flüssigkeit. Eine 35,3 procentige wässrige Lösung besitzt das spec. Gew. von 1,15 und destillirt gleichmässig bei 120°. Alle Metalle, ausgenommen Platin, Gold, Blei, werden von der Fluorwasserstoffsäure gelöst, ebenso Kieselsäure und kiesel-saure Salze. Da deshalb auch Glas von der Säure mit Leichtigkeit aufgenommen wird, benutzt man zur Aufbewahrung und Versendung meist Gefässe aus Kautschuk. Die Fluorwasserstoffsäure dient vorzugsweise zum Einätzen von Zeichnungen und Schriftzügen in Glas.

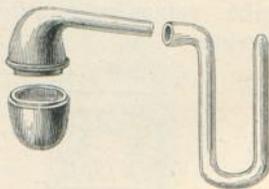


Fig. 16. Vorlage für die Destillation von Fluorwasserstoffsäure.

✓

Sauerstoff.

Oxygenium*). O = 16.

Zweiwerthig.

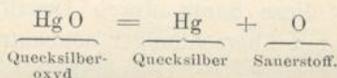
Der Sauerstoff wurde 1771 fast gleichzeitig von Priestley und Scheele entdeckt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist eines der verbreitetsten und in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommenden Elemente. Frei findet er sich als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff besteht. Letzterer ist darin zu 21 Volumprocent enthalten. Gebunden kommt der Sauerstoff vor im Wasser, welches 11,11 Proc. Wasserstoff und 88,89 Proc. Sauerstoff enthält, ferner in den meisten Mineralien, in Thier- und Pflanzenstoffen.

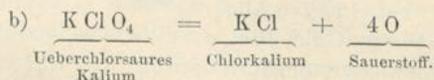
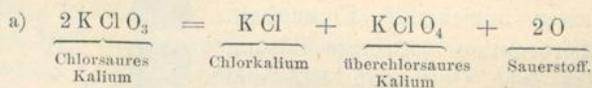
Gewinnung.

1. Durch Elektrolyse des Wassers, worauf bereits bei der Gewinnung von Wasserstoff (S. 25) hingewiesen wurde.

2. Durch Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:



3. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat) entweder für sich oder am besten in Vereinigung mit Braunstein. Die Zersetzung des chlorsauren Kaliums verläuft hierbei in der Weise, dass zunächst unter Sauerstofffortgang überchlorsaures Kalium gebildet wird, welches dann weiterhin unter Abgabe seines sämmtlichen Sauerstoffgehaltes in Chlorkalium übergeht:



Diese Gewinnungsmethode findet meist in den Laboratorien Anwendung.

*) Der Name leitet sich ab von *οξυς* (oxys), sauer, und *γεννάω* (gennaō), ich erzeuge, d. h. Säurebildner, weil, wie Lavoisier 1781 zuerst erkannte, die Produkte der Verbrennung in Sauerstoff meist saurer Natur sind.

Man mischt vorsichtig gleiche Gewichtstheile kleinkrystallirten chlorsauren Kaliums und grob gepulverten Braunsteins (am besten in einem Por-

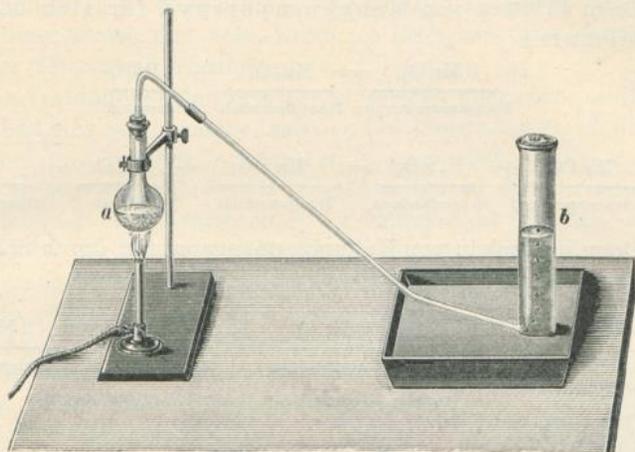


Fig. 17. Gewinnung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium.

cellanschälchen mittels eines Hornlöffels) und giebt das Gemisch in den aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Rundkolben a (Fig. 17). Man erhitzt den Kolben, indem man die Flamme unter demselben hin- und herbewegt, um eine allseitige und gleichmässige Erwärmung des Kolbeninhaltes einzuleiten. Ist die Luft aus dem Kolben und der verbindenden Glasröhre ausgetrieben, so fängt man den durch stärkeres Erhitzen des Kolbeninhaltes gewonnenen Sauerstoff in einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne gesetzten Gefäss (b), in welches die Gasblasen, das Wasser verdrängend, eintreten, auf oder leitet das Gas in einen Gasometer.

Letzterer ist zumeist aus Blech gearbeitet oder besteht (wie in nebenstehender Fig. 18) aus einem gläsernen Hohlgefäss. Man füllt dasselbe, nachdem die Hähne a und b geöffnet sind, durch die trichterartige Erweiterung ganz mit Wasser. Die Hähne werden sodann wieder geschlossen, worauf man den unteren Tubus c öffnet und durch diesen das Gas einleitet. In gleichem Maasse, wie das Gas in das Gefäss eintritt, wird ein gleicher Raumtheil Wasser verdrängt, welches aus der Oeffnung c abfließt. Lässt man, nachdem der Tubus geschlossen, vom oberen Behälter

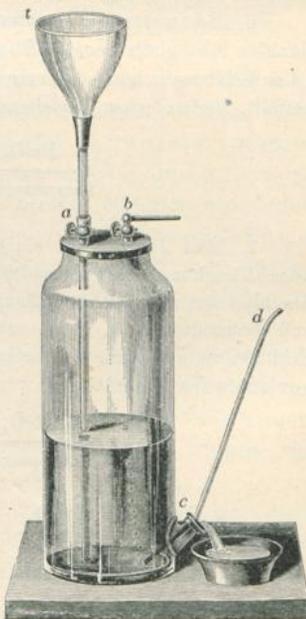
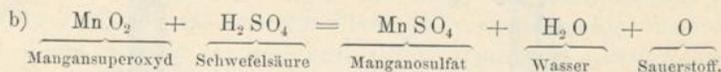
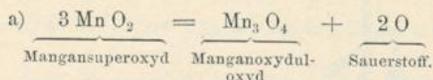


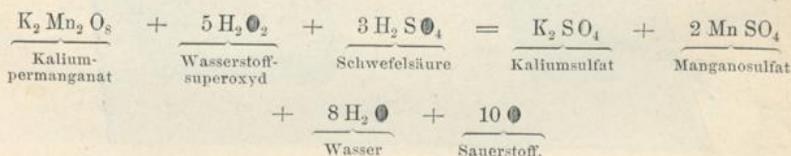
Fig. 18. Gasometer.

durch den Hahn a Wasser einfließen, so drückt letzteres durch den geöffneten Hahn b das Gas wieder aus.

4. Beim Erhitzen von Mangansuperoxyd für sich oder mit Schwefelsäure:

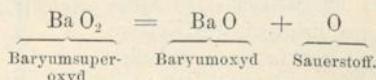


5. Beim Behandeln von Kaliumpermanganat mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd:

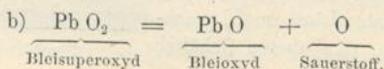
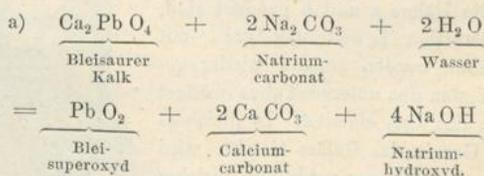


Für die Sauerstoffgewinnung im Grossen sind mehrere vortheilhafte Methoden aufgefunden worden, von welchen folgende zwei genannt sein mögen:

6. Baryumoxyd nimmt beim Erhitzen in einem Luftstrom bis zur dunklen Rothgluth Sauerstoff auf und geht in Baryumsuperoxyd über, welches beim Erhitzen in noch höherer Temperatur wieder in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt (Brins'sches Verfahren):



7. Man leitet über ein Gemenge von bleisauerm Kalk und Natriummono- oder -bicarbonat stark überhitzten Wasserdampf; hierbei findet eine Zerlegung des bleisauern Kalks zu Bleisuperoxyd und des letzteren weiterhin zu Bleioxyd und Sauerstoff statt. Das von Sauerstoff befreite Gemisch kann hierauf durch Erhitzen an der Luft wieder in bleisauern Kalk umgewandelt werden (Kassner'sches Verfahren):



Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 1,1056 (Luft = 1). Von Wasser wird das Gas nur wenig gelöst (1 L. Wasser bei + 20° = 0,04 g). Durch hohen Druck (475 Atmosphären) und hohe Kälte (− 130°) lässt sich der Sauerstoff zu einer Flüssigkeit verdichten.

Die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs gegenüber anderen Elementen ist eine verschiedene; mit den Leichtmetallen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, in den meisten Fällen sind jedoch höhere Hitzgrade erforderlich. Nicht selten ist die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen von Feuerscheinung begleitet. Alle in der Luft vor sich gehenden Verbrennungen beruhen auf einer Vereinigung der betreffenden Körper mit Sauerstoff. In reinem Sauerstoffgas finden die Verbrennungen mit noch weit grösserer Lebhaftigkeit statt als in der Luft.

Ein glimmender Holzspahn entflammt im Sauerstoff (was zur Erkennung des letzteren benutzt wird), Kohle, Schwefel, Phosphor verbrennen darin mit glänzendem Licht. Eine Uhrfeder, deren unteres Ende ein zum Glimmen gebrachtes Stückchen Zunder trägt, verbrennt unter Funkensprühen (Fig. 19).

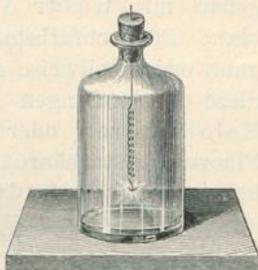


Fig. 19. Verbrennen einer Uhrfeder im Sauerstoff.

Bei der Verbrennung der Körper findet eine Gewichtszunahme derselben statt, und zwar ist das Verbrennungserzeugniß gleich dem Gewicht der verbrennenden Körper und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs. Lavoisier deutete zuerst 1782 diesen Vorgang richtig und stürzte die bis dahin Geltung habende Stahl'sche Phlogistontheorie, nach welcher ein jeder Körper einen unverbrennlichen Bestandtheil und ein sog. Phlogiston enthielt. Beim Verbrennen des Körpers sollte der unverbrennliche Antheil zurückbleiben, während das Phlogiston sich verflüchtigte.

Einige Körper nehmen, wenn sie sich in sehr feiner Vertheilung befinden (fein vertheiltes Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirte Eisen), Sauerstoff aus der Luft auf und verbrennen dann ohne jede Wärmezufuhr unter Erglühen. Man nennt sie Pyrophore.

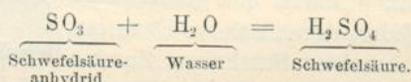
Pflanzen- und Thierstoffe erleiden in Berührung mit der Luft eine langsame Zersetzung, sie verwesen, indem sich der Sauerstoff der Luft nach und nach mit den Bestandtheilen jener Körper vereinigt.

Auch für das Leben der Menschen und Thiere ist der Sauer-

stoff von grösster Bedeutung, da die Athmung durch die Zufuhr von Sauerstoff unterhalten wird.

Die Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Körpern, seien diese nun Elemente oder zusammengesetzte Verbindungen, bezeichnet man mit dem Namen Oxydation*). Nimmt man von einem Körper durch irgend welche Mittel Sauerstoff hinweg, so heisst dieser Vorgang Reduktion**). Die Sauerstoffverbindungen der Metalle werden, je nachdem sie höher oder niedriger oxydirt sind, d. h. mehr oder weniger Sauerstoff enthalten, Oxyde bez. Oxydule genannt.

Die meisten Oxyde der Metalloide, auch einige Metalloxyde, gehen mit Wasser Verbindungen ein, welche sauer schmecken, blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) röthen und ihren Wasserstoff ganz oder theilweise gegen Metalle auswechseln können. Man nennt diese Verbindungen Sauerstoffsäuren, im Gegensatz zu den Haloidsäuren oder Wasserstoffsäuren (Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure). Die säurebildenden wasserfreien Oxyde heissen Säureanhydride:



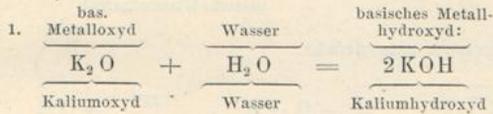
Die Metalle bilden mit dem Sauerstoff solche Oxyde, welche für sich oder in ihren Verbindungen mit Wasser, den Hydroxyden, mit Säuren derartig in Wechselwirkung treten können, dass ihr Metallatom den oder die ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren einnimmt.

Man bezeichnet die Metalloxyde und -hydroxyde, welche die erwähnte Eigenschaft zeigen, als basische Oxyde oder basische Hydroxyde oder kurzweg als Basen. Dieselben besitzen, soweit sie in Wasser löslich sind, einen laugenhaften Geschmack und stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten Pflanzenfarbstoffe wieder her. Durch Verbindung von Säuren mit Basen entstehen die Salze, welche, wenn eine vollständige Auswechslung (Sättigung) der ersetzbaren Wasserstoffatome in den Säuren durch die Metallatome der Basen stattgefunden hat, neutral genannt werden. In den meisten Fällen verändern die neutralen Salze den Lackmusfarbstoff nicht. Diejenigen neutralen Salze, in welchen eine starke Säure mit einer schwachen Base verbunden ist, z. B. Zinksulfat,

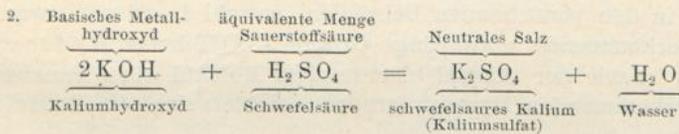
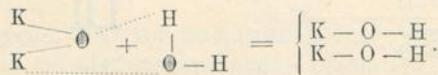
*) S. Einleitung S. 22.

***) S. Einleitung S. 23.

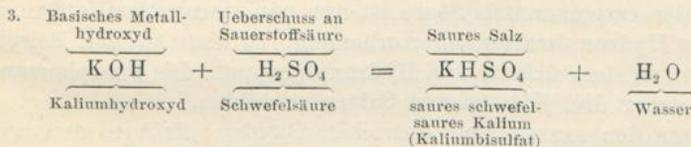
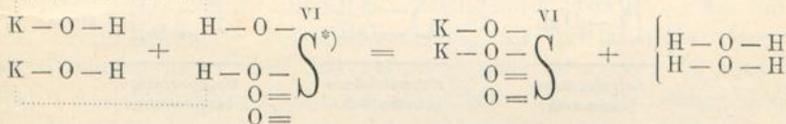
Cuprisulfat, reagiren sauer, d. h. röthen den Lackmusfarbstoff. Findet bei der Auswechslung ein unvollkommener Ersatz von Wasserstoffatomen in den Säuren durch Metallatome statt, so entstehen saure Salze, während ein Ueberschuss an basischen Oxyden oder Hydroxyden basische Salze erzeugt. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Begriffe:



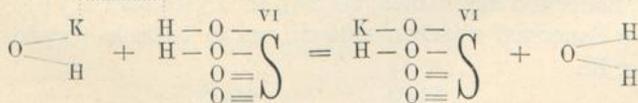
in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

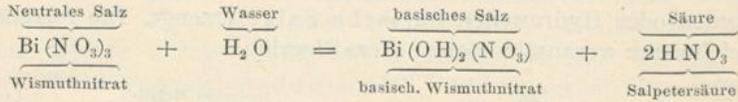


in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

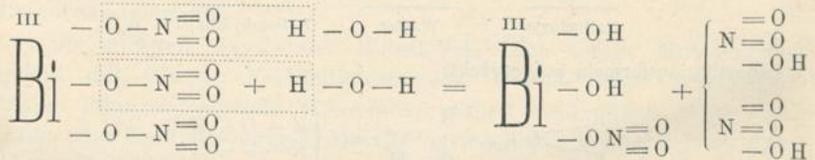


*) Der Schwefel S ist in dem Molekül der Schwefelsäure mit 2 Sauerstoffatomen (4 Werthe) und 2 OH-Gruppen (2 Werthe) verbunden, ist also sechs-werthig, was durch die über dem S befindliche VI ausgedrückt ist.

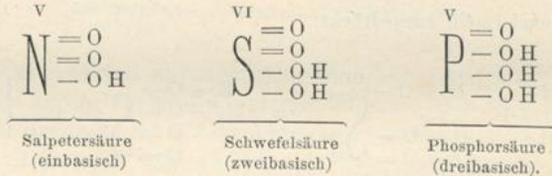
4. Basische Salze bilden sich entweder bei der Einwirkung von basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Neutralsalze oder bei der Behandlung gewisser unbeständiger Neutralsalze mit viel Wasser, wobei ein Austausch von Säuregruppen gegen Hydroxylgruppen stattfindet:



in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

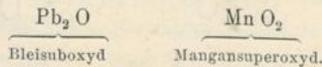


Die in den vorstehenden Beispielen, sowohl in Säuren, wie in Basen vorkommende einwerthige Gruppe —OH heisst Hydroxylgruppe. Nach der Anzahl der in dem Molekül einer Sauerstoffsäure vorkommenden Hydroxylgruppen richtet sich die Basicität derselben:



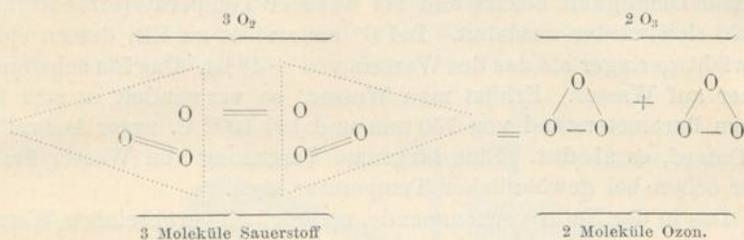
In der erstgenannten Säure ist nur ein durch Metallatome ersetzbarer Hydroxylwasserstoff vorhanden, in dem zweiten Beispiel sind zwei, in dem dritten drei Hydroxylgruppen. Die Phosphorsäure vermag daher drei Klassen von Salzen zu bilden.

Ausser den sauren und basischen Oxyden giebt es nun noch solche, die weder das eine noch das andere sind. Man nennt sie indifferente Oxyde und unterscheidet sie als Suboxyde, wenn sie noch Sauerstoff aufnehmen, als Superoxyde oder Hyperoxyde, wenn sie Sauerstoff abgeben müssen, um in basische Oxyde überzugehen, z. B.:



Ozon.

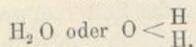
Ozon*) oder aktiver Sauerstoff wird als ein Verdichtungszustand des gewöhnlichen Sauerstoffs betrachtet, und zwar verdichten sich 3 Raumtheile Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Ozon:



Das Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt. Es bildet sich bei verschiedenen Oxydationsvorgängen, besonders bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft. Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf freien Sauerstoff oder auf Luft (nach einem Gewitter ist die atmosphärische Luft ozonreich). Völlig reines Ozon ist bisher noch nicht dargestellt worden. Einen Gehalt bis zu 6 Proc. erreicht man, wenn man die Funken eines elektrischen Induktionsapparates anhaltend durch Sauerstoff oder Luft schlagen lässt.

Das Ozon besitzt einen durchdringenden Geruch. Es entfaltet eine kräftigere Oxydationswirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Beim Erhitzen auf 230 bis 300° geht es wieder in diesen über. Aus Jodkalium macht das Ozon Jod frei, färbt daher Jodkaliumstärkepapier blau; auf viele Pflanzenfarbstoffe wirkt es entfärbend. Von Wasser wird es nicht unbeträchtlich gelöst; wird ein Tropfen dieser Lösung auf einem blanken Silberblech verdunstet, so hinterbleibt ein dunkler Fleck einer Silbersauerstoffverbindung. Die wässrige Lösung des Ozons wird bald zersetzt, und alle Versuche, ein haltbares Ozonwasser herzustellen, sind bisher fehl geschlagen. Das Gleiche gilt von der Lösung des Ozons in fettem Oel, welche zu medicinischer Verwendung empfohlen wurde.

Wasser.



Das Wasser oder Wasserstoffoxyd ist ein ausserordentlich verbreiteter Körper auf unserem Planeten; es bildet in flüssigem

*) Abgeleitet von *ὄζειν* (ozein) riechen.

Schule der Pharmacie. II.

Zustande das Meer, die Seen, Flüsse und Bäche, kommt fest als Schnee und Eis vor und gasförmig in der Atmosphäre.

In völlig reinem Zustande und bei mittlerer Temperatur ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei $+4^{\circ}$ die grösste Dichtigkeit besitzt und bei weiterer Temperaturerniedrigung bis 0° sich wieder ausdehnt. Bei 0° erstarrt es zu Eis, dessen spec. Gewicht geringer als das des Wassers von $+4^{\circ}$ ist. Das Eis schwimmt daher auf Wasser. Erhitzt man Wasser, so verwandelt es sich bei einem Barometerstand von 760 mm und bei 100° C. unter Aufwallen in Dampf, es siedet. Eine langsame Vergasung von Wasser findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das in der Natur vorkommende, mannigfach verunreinigte Wasser wird nach seiner Abstammung, wie folgt, unterschieden: 1. Schnee- und Regenwasser enthalten Ammoniak, salpetrige Säure, Kohlensäure, organische Stoffe. 2. Quell- und Brunnenwasser enthalten die löslichen Bestandtheile der geologischen Schichten, mit denen sie in Berührung kommen, u. a. fast immer Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, welche beiden letzteren durch freie Kohlensäure in Lösung gehalten werden. Beim Kochen entweicht die freie Kohlensäure, und die erwähnten kohlensauren Salze scheiden sich als Kesselstein oder Pfannenstein an den Wandungen der Kochgefässe ab. 3. Flusswasser. Im Gegensatz zu Quell- und Brunnenwasser, die zufolge ihres grösseren Gehaltes an Salzen (an fixen Bestandtheilen) harte Wässer sind, enthält das Flusswasser nur geringe Mengen Salze und wird deshalb weiches Wasser genannt. Weiches Wasser schäumt mit Seife zusammengebracht, hartes nicht, denn die Kalksalze bewirken bei Hinzufügung von Seife die Abscheidung einer unlöslichen Kalkseife. 4. Meerwasser ist in Folge seines verhältnissmässig grossen Kochsalzgehaltes (gegen 2 Proc.) von salzigem Geschmack. 5. Mineralwässer. Als solche finden eine Anzahl aus Quellen hervorsprudelnder, natürlicher Wässer, welche sich durch einen Gehalt an verschiedenen Salzen und gelösten Gasen auszeichnen, medicinische Verwendung. Kohlensäurereiche Wässer werden Sauerlinge oder Sauerwasser genannt, bei einem Gehalt ausserdem an kohlensaurem Eisenoxydul Eisensäuerlinge. Die Sauerwässer heissen alkalische Sauerlinge, wenn sie Natriumcarbonat enthalten (wie das Selterserwasser), salinische Sauerlinge, wenn sie Natriumsulfat und Natriumchlorid führen (Karlsbader, Kissinger, Marienbader Wasser). Der bittersalzartige Geschmack der Bitterwässer (Hunyadi-Janos-, Friedrichshaller Wasser) wird durch einen Gehalt an Magnesiumsulfat bedingt. Schwefelwässer (Aachener, Warmbrunner) halten

Schwefelwasserstoff gelöst und besitzen den unangenehmen Geruch dieses Gases. Jodsalze sind in dem Tölzer Jodsoda-Wasser enthalten.

Als Trinkwasser sollte nur bestes Quellwasser Verwendung finden, welches in Folge seines Kohlensäuregehaltes einen erfrischenden Geschmack besitzt und von niederen Organismen, Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure und Chloriden möglichst frei

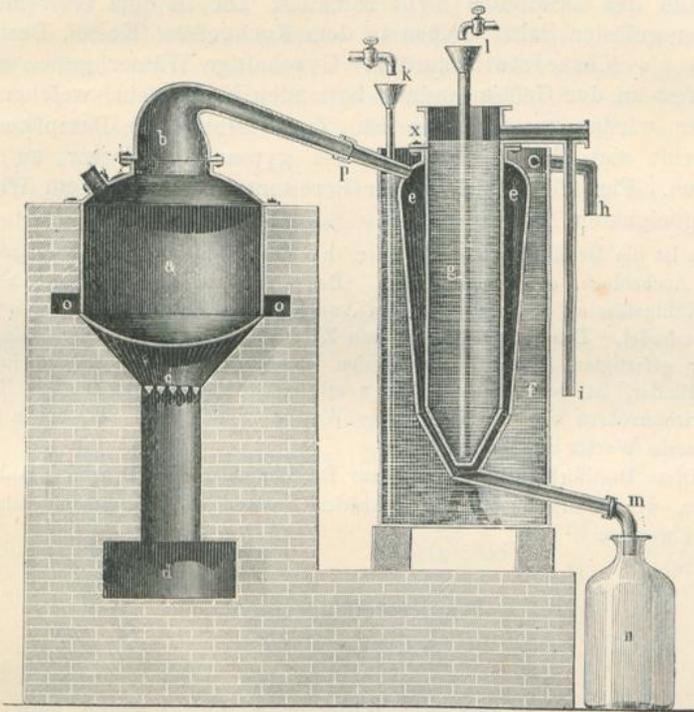


Fig. 20. Apparat zur Destillation von Wasser.

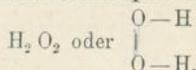
ist. Das besonders in Pumpbrunnen häufiger beobachtete Vorkommen letztgenannter Stoffe übt einen schädigenden Einfluss auf die Gesundheit aus und ist oft ein Beweis dafür, dass eine Verunreinigung des Brunnenwassers durch Zufüsse aus Senkgruben stattgefunden hat, in welchen stickstoffhaltige organische Substanzen (Harn, Fäces) der Fäulnis unterliegen. Nicht alle im Quellwasser vorkommenden Organismen sind schädlich; so gelten als ungefährlich Diatomeen und die grünen Süßwasser-Algen. Als Krankheitsüberträger betrachtet man eine Anzahl Bakterien.

Für den pharmaceutischen Gebrauch und zu chemischen Zwecken wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser, destillirtes Wasser, Aqua destillata, hergestellt. Man gewinnt dasselbe, indem man in geeigneten Gefässen gutes Quellwasser zum Kochen bringt und die entweichenden Dämpfe durch Kühlvorrichtungen wieder verdichtet. Die in dem Wasser gelösten Gase werden mit den ersten Wasserdämpfen fortgeführt, weshalb man die ersten Antheile des Destillates nicht sammelt. Die in dem verwendeten Wasser gelösten Salze bleiben in dem Kochgefäss (Kessel, Destillirblase) als Kesselstein zurück. Gypshaltige Wässer geben einen sehr fest an der Gefässwandung haftenden Kesselstein, welcher nur schwer wieder zu entfernen ist. Zur Füllung von Dampfkesseln empfiehlt sich daher, ein möglichst gypsarmes Wasser zu verwenden. Fig. 20 zeigt einen zur Bereitung von destillirtem Wasser sehr geeigneten Destillirapparat.

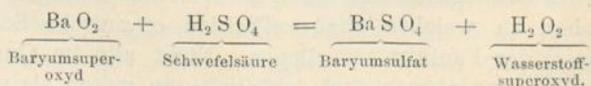
a ist die Destillirblase aus Kupfer, b p der Helm, c der Feuerungsraum, d das Aschenloch, o o Feuerungszüge. Bei p ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss e e verbunden, dessen Ausfluss m in das Auffangegefäss n (Vorlage) mündet. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in dem aus Holz oder Kupfer gefertigten Fasse f. Durch den zinnernen Cylinder g, den inneren Kühlcylinder, ist der Kühlraum bei x mit einem Flansch geschlossen. Durch die Trichterröhren k und l fließt kaltes Wasser zum Kühlen ein, aus h und i das warme Wasser ab.

Diese Destillirblase kann auch zur Bereitung der über Drogen destillirten Wässer, welche die flüchtigen, riechenden Bestandtheile derselben enthalten, benutzt werden.

Wasserstoffsperoxyd.



Das Wasserstoffsperoxyd bildet sich in der Natur beim freiwilligen Verdunsten ätherischer Oele an feuchter Luft, es findet sich daher in Nadelwäldern; der den Korkstopfen einer Terpentinflasche bleichende Körper ist Wasserstoffsperoxyd. Man gewinnt das Wasserstoffsperoxyd, indem man Baryumsperoxyd mit einer zur völligen Bindung ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure anrührt:



Man giesst die klare Flüssigkeit vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure etwa

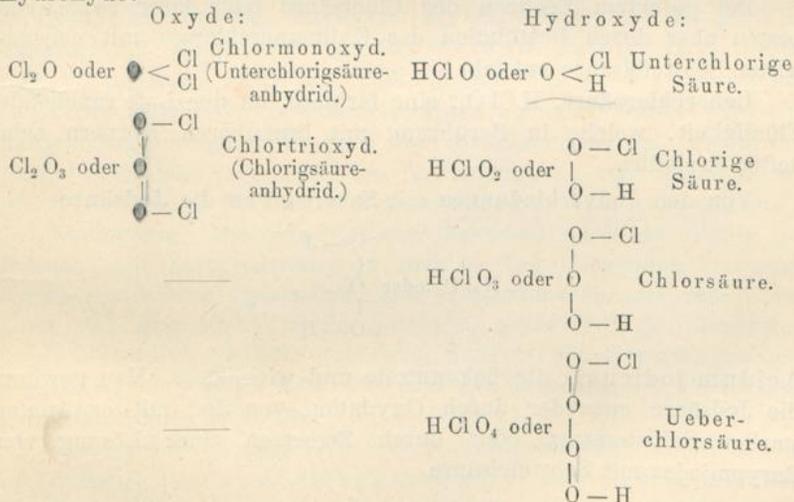
gelöstes Baryum aus, filtrirt und engt, wenn erforderlich, im luftverdünnten Raum ein.

Das Wasserstoffsperoxyd bildet eine wasserklare, geruchlose, schwach herbe-bitter schmeckende Flüssigkeit, die zumeist als 10procentig bezeichnet in den Handel gelangt. Hierunter wird ein 10 Volumprocente = 3 Gewichtsprocente H_2O_2 enthaltendes Wasserstoffsperoxyd verstanden. Es ist ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel. Aus angesäuertes Jodkaliumlösung macht es Jod frei und wird besonders durch folgendes Verhalten erkannt: Säuert man Wasserstoffsperoxyd mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumchromatlösung hinzu, so nimmt beim Ausschütteln der blaugewordenen Flüssigkeit mit Aether auch letzterer eine dunkelblaue Färbung an.

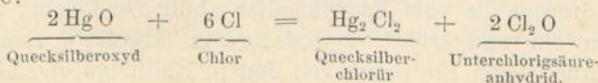
Das Wasserstoffsperoxyd wird zu Bleichzwecken, mit Wasser verdünnt auch als Blutstillungsmittel und gegen Infektionskrankheiten benutzt.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit dem Chlor bildet der Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



Das Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O , bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte:

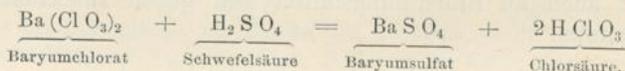


Es ist eine dunkelrothe, chlorähnlich riechende Flüssigkeit, welche leicht in ihre Bestandtheile zerfällt. Das Hydrat ist die Unterchlorige Säure ($\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$), die beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welches gelbes Quecksilberoxyd eingerührt ist, entsteht.

Die Salze dieser einbasischen Säure heissen Hypochlorite, von denen das Calciumhypochlorit pharmaceutisch wichtig ist. Es bildet den wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalks (siehe dort!).

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 , ist ein gelbgrünes Gas, welches sich in Wasser zu Chloriger Säure, HClO_2 , löst. Die Salze der letzteren heissen Chlorite.

Chlorsäure, HClO_3 , erhält man durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Baryumchlorat mit Schwefelsäure:

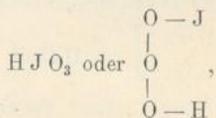


Ihre Salze heissen Chlorate, von welchen das Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) ein wichtiges Arzneimittel ist.

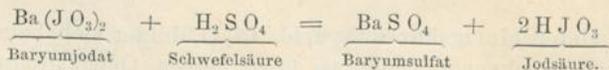
Bei gelindem Erhitzen der Chlorsäure oder ihrer Salze, am besten aber durch Destillation des Kaliumperchlorats mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

Ueberchlorsäure, HClO_4 , eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche in Berührung mit brennbaren Körpern sehr heftig explodirt.

Von den **Jodverbindungen** mit Sauerstoff ist die **Jodsäure**



Acidum jodicum, die bekannteste und wichtigste. Man gewinnt die Jodsäure entweder durch Oxydation von Jod mit erwärmter starker Salpetersäure oder durch Zersetzen einer Lösung von Baryumjodat mit Schwefelsäure



Man dunstet die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung zur Krystallisation ein und erhält die Jodsäure in farblosen, rhombischen Tafeln. Auch beim Eintragen von Jod in Kalilauge entsteht neben

Kaliumjodid Kaliumjodat (jodsaures Kalium). In entsprechender Weise wirken Chlor und Brom auf Kalilauge ein (s. Kaliumverbindungen).

Schwefel.

Sulfur^{*)}. S = 32.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich im freien Zustande in der Nähe erloschener und noch thätiger Vulkane (auf Sicilien, in der Romagna, Griechenland), in oft beträchtlicher Menge in Gyps- und Thonlagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen. Besonders reich an freiem Schwefel ist Sicilien. — An Sauerstoff gebunden kommt der Schwefel als Schwefligsäureanhydrid, SO_2 , und Schwefelsäureanhydrid in vulkanischen Gasen vor, sodann in Form von schwefelsauren Salzen (Sulfaten) in grosser Verbreitung. Solche natürlich vorkommende Sulfate sind der Gyps, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schwerspat, BaSO_4 , Kieserit, $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, u. s. w. In Verbindung mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff, H_2S , findet sich der Schwefel unter den vulkanischen Gasen. Schwefelwasserstoff tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe (z. B. der Eiweisskörper) auf. Die in der Natur zahlreich vorkommenden Verbindungen von Metallen mit Schwefel (Sulfide) führen die Namen Glanze, Kiese, Blenden.

Gewinnung. Die grösste Menge Schwefel wird auf Sicilien gewonnen und dort entweder in den zu Tage liegenden Schwefelagern (solfatare) gebrochen oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern (solfare) gefördert. Zur Befreiung des Rohschwefels (Sulfur griseum, Sulfur caballinum) von dem beigemengten Gestein unterwirft man das Gemenge der Destillation aus gusseisernen Retorten.

Der Schwefel kommt entweder in unregelmässigen Stücken oder in Formen gegossen als Stangenschwefel oder endlich, nachdem er einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen (Flores Sulfuris, Sulfur sublimatum) in den Handel. Auch

*) Der griechische Name für Schwefel $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ (theion) findet sich in manchen Bezeichnungen für zusammengesetzte Schwefelverbindungen wieder, z. B. Thiochwefelsäure.

durch Glühen von Schwefelkiesen unter Abschluss von Luft wird Schwefel als Sublimat erhalten (so in Deutschland, Böhmen, Schweden).

Eigenschaften. Der Schwefel bildet bei mittlerer Temperatur einen gelben, spröden, beim Reiben negativ elektrisch werdenden Körper, welcher nicht in Wasser, in Alkohol und Aether schwer und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Bei $114,5^{\circ}$ schmilzt der Schwefel zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, welche gegen 160° zähflüssiger wird und sich dunkler färbt. Bei 200 bis 250° ist sie so zähe, dass beim Umwenden des Gefäßes ein Ausfließen nicht mehr stattfindet. Gegen 330° wird die Masse wieder dünnflüssiger und siedet bei 448° unter Entwicklung eines braungelben Dampfes.



Fig. 21. Oktaëdrische Form des Schwefels.



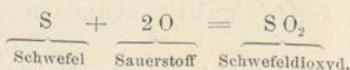
Fig. 22. Prismatische Form des Schwefels.

Der Schwefel tritt in drei verschiedenen Formen (in drei allotropischen Zuständen) auf: 1. oktaëdrischer, auch rhombischer oder gewöhnlicher Schwefel genannt, findet sich in der Natur und wird künstlich erhalten durch Auskrystallisierenlassen aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen gelben Oktaëdern (Fig. 21).

2. Prismatischer oder monoklinischer Schwefel, bildet sich beim langsamen Erkalten von geschmolzenem, aber nicht überschmolzenem, gewöhnlichem Schwefel in langen durchscheinenden, hellgelben, monoklinen Prismen (Fig. 22). Beim Aufbewahren werden dieselben schnell undurchsichtig und gehen in die erste Krystallform zurück.

3. Amorpher Schwefel. Als solcher bildet er a) den plastischen oder zähen Schwefel, der beim Eingießen von auf 250° erhitzten Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser entsteht und eine knetbare, bräunliche, durchscheinende Masse darstellt. Dieselbe geht nach kurzer Zeit gleichfalls in die oktaëdrische Form zurück. b) den präcipitirten oder die Schwefelmilch, welche sich bei der Zerlegung von Mehrfachschwefelalkalien oder -erdalkalien (Polysulfiden) durch Salzsäure als gelblichweisses Pulver abscheidet.

Der Schwefel verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid):



Bei erhöhter Temperatur verbindet sich der Schwefel mit fast allen Elementen, bei einigen unter Licht- und Feuererscheinung.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen werden je nach der Atomzahl des im Molekül enthaltenen Schwefels als Sulfure, Sulfide und Polysulfide oder als einfach, zweifach und mehrfach Schwefelverbindungen bezeichnet, z. B.:

Fe S	Fe S_2	$\text{K}_2 \text{S}_5$
Einfach-Schwefeleisen	Zweifach-Schwefeleisen	Fünffach-Schwefelkalium.

Die Handelssorten des Schwefels sind folgende:

Sulfur citrinum, Sulfur in baculis, Stangenschwefel, rein gelbe, 3—4 cm dicke, auf dem Bruche krystallinische Stäbe. Dieselben werden durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne angefeuchtete Formen gewonnen.

Sulfur sublimatum, Flores Sulfuris, Schwefelblumen, Schwefelblüthe, ein gelbes, etwas feuchtes und daher klümpertes Pulver, welches neben dem amorphen Antheile aus mikroskopischen Kryställchen besteht, zufolge eines geringen Gehaltes an Schwefelsäure einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt und angefeuchtetes Lackmuspapier röthet. Die Schwefelblüthe wird durch Sublimation des sicilianischen Blockschwefels gewonnen und enthält geringe Mengen arseniger Säure, welche sich durch Behandlung mit verdünntem Salmiakgeist entfernen lässt.

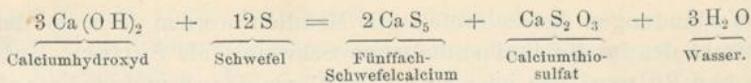
Zur Herstellung von Feuerwerkskörpern darf man Schwefelblüthe nicht verwenden, weil der Gehalt derselben an Schwefelsäure beim Zusammentreffen mit chlorsaurem Kalium zu Explosionen führt. Man benutzt zu dem erwähnten Zweck den gepulverten Stangenschwefel oder den gewaschenen Schwefel.

Sulfur depuratum, **Sulfur lotum**, gewaschener oder gereinigter Schwefel, bildet ein gelbes, trockenes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion.

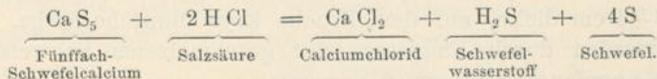
Zur Bereitung desselben rührt man 100 Th. der gesiebten Schwefelblüthe mit 70 Th. Wasser und 10 Th. Salmiakgeist an, lässt einen Tag unter Umrühren stehen, wäscht auf einem Leinenbeutel mit destillirtem Wasser aus, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr verändert, presst ab und trocknet bei mässiger Wärme.

Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris, präcipitirter Schwefel, Schwefelmilch, ein feines, amorphes, gelblichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Man bereitet dasselbe durch Fällen von Fünffach-Schwefelcalcium mit Salzsäure.

Beim Kochen von 21 Th. Schwefel mit gelöschtem Kalk (aus 10 Th. gebrannten Kalks) und 60 Th. Wasser erhält man eine Lösung, in welcher sich neben Fünffach-Schwefelcalcium unterschwelligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) befindet:



Man trägt in diese Lösung, welche auf 500 Th. mit Wasser verdünnt ist, nach und nach ein Gemisch von 1 Th. Salzsäure (mit 25 Proc. H Cl) und 2 Th. Wasser unter Umrühren ein und hört mit dem Säurezusatz auf, sobald die alkalische Reaktion der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Ein Ueberschuss an Salzsäure würde auch das in Lösung befindliche Calciumthiosulfat zersetzen und Schwefel in schmieriger Form abscheiden, was vermieden werden muss:



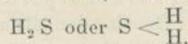
Die zur Fällung des Schwefels aus dem Calciumpentasulfid nothwendige Menge Salzsäure beträgt gegen 25 bis 30 Theile.

Man sammelt den gefällten Schwefel auf einem leinenen Tuche, wäscht ihn mit Wasser aus, presst das anhängende Wasser ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Wasserstoffsulfid und Wasserstoffsupersulfid.

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid.



Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff ist ein Bestandtheil der vulkanischen Gase. Er findet sich überall in der Atmosphäre, wo schwefelhaltige organische Körper (z. B. Eiweissstoffe) der Fäulniss unterliegen. Er ist ferner auch in manchen Quellen (Schwefelwässern) enthalten.

Darstellung. Man lässt auf Schwefelmetalle, z. B. Schwefel-eisen, verdünnte Säuren einwirken:

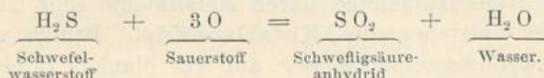


Durch Sättigen von Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält man das als Reagenz sehr wichtige Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulfurata.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser. Man füllt den Kolben a (Fig. 23) zur Hälfte mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und lässt durch das Trichterrohr r verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzufließen. Das Gas durchstreicht die Waschflüssigkeit (Wasser) in b und wird von dem Wasser des Aufnahmegefässes c gelöst.

Man kann zweckmässig auch den Kipp'schen Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzen (s. Fig. 12).

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches durch starken Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Angezündet verbrennt der Schwefelwasserstoff an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser:



1 Raumtheil Wasser löst bei 15° C. etwa 3 Raumtheile Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung wird schon bei gewöhnlicher

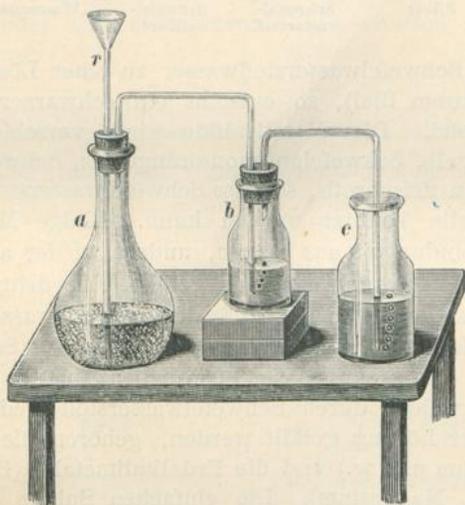
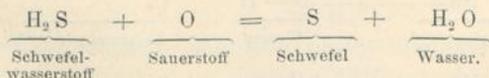


Fig. 23. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

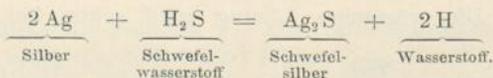
Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, indem sich Schwefel abscheidet und der mit demselben verbundene Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird:



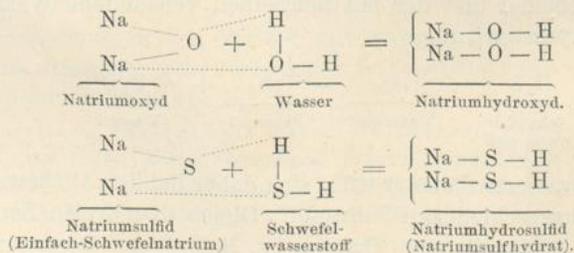
Schwefelwasserstoffwasser trübt sich daher bei der Aufbewahrung bald durch ausgeschiedenen Schwefel. Gleich dem freien Sauerstoff wirken auch einige Sauerstoffsäuren, z. B. Salpetersäure, und die

Halogene. So zersetzt Brom oder Jod den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Brom-, bez. Jodwasserstoff und Schwefel. — Schwefelwasserstoff ist als ein kräftiges Reduktionsmittel zu betrachten. Es führt in saurer Lösung z. B. Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure in Chromoxyd über.

Der Schwefelwasserstoff spielt Metallen, Metalloxyden und Salzen gegenüber die Rolle einer starken zweibasischen Säure, da seine beiden Wasserstoffatome durch Metallatome sehr leicht ersetzbar sind: es entstehen die Metallsulfide. Bringt man einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf ein blankes Silberstück, so schwärzt sich dasselbe augenblicklich, indem Schwefelsilber gebildet wird:



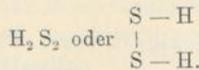
Fügt man Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung von Bleiacetat (essigsauerm Blei), so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Die Metallsulfide sind verschieden gefärbt: Schwefelarsen gelb, Schwefelantimon orangeroth, Schwefelzink weiss, Schwefelmangan fleischroth, so dass Schwefelwasserstoff als Reagenz auf diese Metalle benutzt werden kann. Einige Metalle werden aus ihren Verbindungen aus sauren, andere wieder aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, eine dritte Klasse nicht abgeschieden, so dass man mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes ganze Gruppen von Metallen von einander trennen kann. Schwefelwasserstoff ist daher ein wichtiges Gruppenreagenz in der Analyse. Zu den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch alkalischer Lösung gefällt werden, gehören die Leichtmetalle (Kalium, Natrium u. s. w.) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium). Die einfachen Sulfide dieser Metalle bilden mit Schwefelwasserstoff Sulphydrate oder Hydrosulfide, in gleicher Weise wie die Oxyde mit Wasser in Hydrate oder Hydroxyde übergehen:



Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumhydroxyd, so entsteht gleichfalls Natriumhydrosulfid:



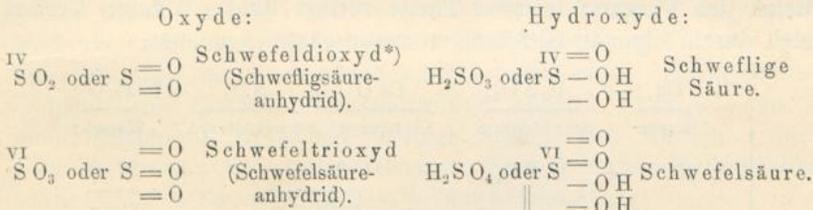
Wasserstoffsupersulfid.



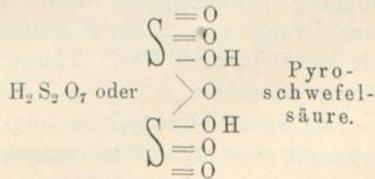
Dem Wasserstoffsuperoxyd entspricht beim Schwefel das Wasserstoffsupersulfid, eine gelbe, ölige, schwere, brennbare Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und scheidet sich in öliger Form ab beim Eingiessen einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Calciumsupersulfid in schwach erwärmte verdünnte Salzsäure.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



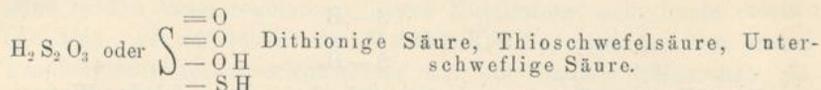
Von der Schwefelsäure leitet sich ab:



Ausser den vorstehenden Säureanhydriden und Säuren kennt man noch Polythionsäuren, d. h. Säuren, welche mehr als ein Atom

*) In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwerthig (S^{IV}), in dem Schwefeltrioxyd sechswerthig (S^{VI}).

Schwefel im Molekül aufweisen. Zwar enthält die erwähnte Pyroschwefelsäure gleichfalls mehr als ein Atom Schwefel, ohne zu den Polythionsäuren gerechnet zu werden, da jene in naher Beziehung zur Schwefelsäure steht. Ihre beiden Schwefelatome sind 6werthig, und schon durch Wasserzusatz geht sie in Schwefelsäure über. Von den Polythionsäuren, deren Schwefelatome verschiedenwerthig sind, kennt man keine Anhydride.



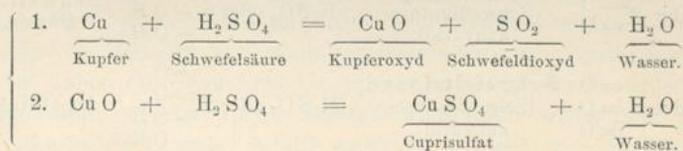
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Dithionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ Trithionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ Tetrathionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ Pentathionsäure.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 , entsteht beim Verbrennen von Schwefel. Zur Herstellung kleiner Mengen des Gases benutzt man die Eigenschaft der Schwermetalle, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure letztere zu Schwefeldioxyd zu reduciren; das hierbei entstehende Metalloxyd löst sich dann in einer neuen Menge Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz auf. Man kann daher den Vorgang in zwei Theile zerlegt denken, deren Verlauf sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

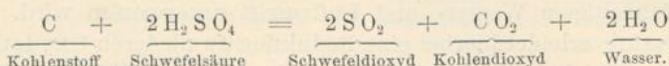


Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes, die Athmung behinderndes, durch Abkühlung bei -15° oder durch einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbares Gas. Thiere ersticken darin, und brennende Körper erlöschen.

Das Schwefeldioxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf viele organische, namentlich Pflanzenfarbstoffe bleichend. Es dient daher besonders zum Bleichen von Wolle, Seide, Strohwaaaren, Badeschwämmen, Korkstopfen, in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose u. s. w. Da es auf niedere Organismen stark giftig wirkt, so bedient man sich seiner zu Desinfektionszwecken, zum Schwefeln der Weinfässer u. s. w.

Unter dem Namen Pictet-Flüssigkeit kommt ein Gemisch

verflüssigten Schwefeldioxyds und Kohlendioxyds (Kohlensäureanhydrids) in den Verkehr, welches beim Verdampfen hohe Kältegrade erzeugt. Man erhält das Gemisch beim Erhitzen von Kohle mit concentrirter Schwefelsäure und Verdichten durch hohen Druck:

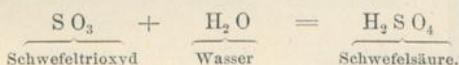


Von Wasser wird das Schwefeldioxyd leicht gelöst zu einer stechend riechenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit (Acidum sulfurosum). Bei 15° werden 9,54 Proc. SO₂ aufgenommen. Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf -5° Krystalle von der Zusammensetzung H₂SO₃ + 14 H₂O aus. Die schweflige Säure oder das Schwefligsäurehydrat kann im freien Zustand als H₂SO₃ nicht abgeschieden werden; die wässrige Lösung giebt beim Erhitzen Schwefeldioxyd ab. Bei der Aufbewahrung der Lösung wird durch Luftzutritt Schwefelsäure erzeugt.

Die sich von der zweibasischen schwefligen Säure H₂SO₃ ableitenden Salze sind saure oder neutrale Sulfite, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der Säure durch Metallatome ersetzt sind.

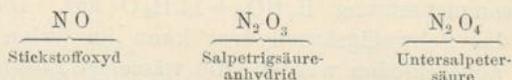
Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO₃, entsteht beim Leiten eines Gemenges von trockenem Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm. Zur Darstellung benutzt man zweckmässig die Pyroschwefelsäure (rauchende Schwefelsäure), welche beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abgiebt. Dieses kann in einer gekühlten, trockenen Vorlage aufgefangen werden. Auch beim Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze (saures Kaliumsulfat, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w.) entweicht SO₃.

Es bildet lange, durchsichtige Prismen, die sich in Wasser mit zischendem Geräusch zu Schwefelsäure lösen:



Schwefelsäure, Acidum sulfuricum, H₂SO₄. Freie Schwefelsäure ist in einigen Gewässern in der Nähe von Vulkanen beobachtet worden (durch langsame Oxydation des in dem Wasser gelösten Schwefeldioxyds entstanden). Im gebundenen Zustande, in Form schwefelsaurer Salze, kommt die Schwefelsäure sehr häufig vor, z. B. als Gyps, Ca SO₄ + 2 H₂O, Anhydrit (wasserfreies Calciumsulfat), Ca SO₄, Schwerspat (Baryumsulfat), Ba SO₄, Cölestin (Strontiumsulfat), Sr SO₄, Kieserit (Magnesiumsulfat), Mg SO₄ + H₂O u. s. w.

Die schwefelsauren Salze werden zur Gewinnung der Schwefelsäure nicht benutzt, vielmehr dienen hierzu der Schwefel und einige Sulfide. Aus diesen wird beim Verbrennen Schwefeldioxyd gebildet, welches der oxydirenden Einwirkung von Salpetersäure bei gleichzeitigem Wasser- und Luftzutritt unterworfen wird. Die Salpetersäure erleidet hierbei eine Reduktion zu niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Reduktion kann bei mangelndem Luftzutritt bis zum Stickstoffoxydul N_2O , der sauerstoffärmsten Stickstoffverbindung, fortschreiten, doch wird letzteres durch den Luft-sauerstoff nicht wieder in sauerstoffreichere Stickstoffverbindungen übergeführt, während solches bei den übrigen Stickstoffoxyden:



geschieht. Bei der Schwefelsäurebildung muss daher die Reduktion bis zum Stickstoffoxydul möglichst vermieden werden, da dieses für den Schwefelsäureprocess verloren ist. Die drei übrigen Stickstoffoxyde dienen als Sauerstoffüberträger für das Schwefeldioxyd.

Die Fabrikation wird in grossen Räumen, den sog. Bleikammern, vorgenommen, welche von Bleiplatten begrenzt und aussen mit einem Holzgerüst umgeben sind.

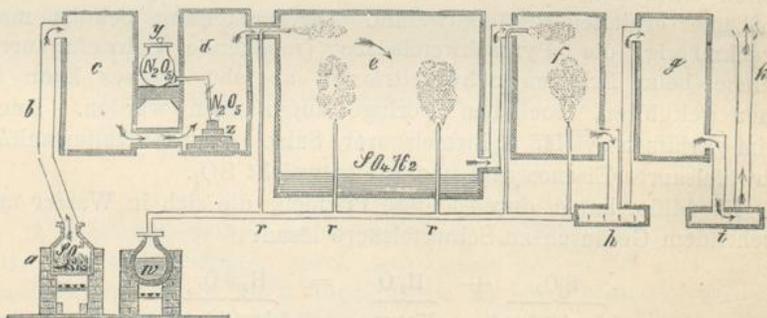


Fig. 24. Schematische Zeichnung eines Bleikammersystems.

Fig. 24 giebt das Bild einer solchen Bleikammeranlage wieder.

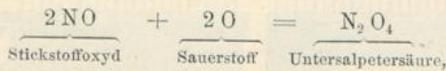
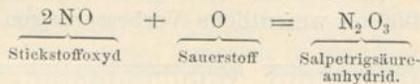
In dem Ofen a wird Schwefel auf einer Eisenplatte verbrannt. Die SO_2 -Dämpfe treten durch das eiserne Rohr b in die Kammer c ein, durchmischen sich hier mit Luft und gelangen sodann dem Luftzuge folgend in die Kammer d, wo sie durch die aus dem Gefässe y auf staffelförmige Gestelle aus Steingut niedertropfende Salpetersäure eine Oxydation erfahren:



Die gleichzeitig gebildete Untersalpetersäure tritt in den Raum e über und wird hier durch einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Kessel w erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt:

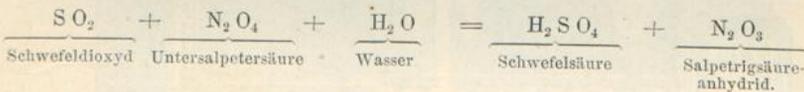
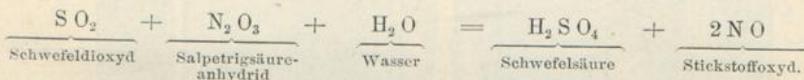


Das Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der einströmenden Luft in Salpetrigsäureanhydrid, bez. Untersalpetersäure übergeführt:



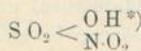
während die Salpetersäure auf neue Mengen Schwefeldioxyd oxydierend einwirkt.

Andererseits führen auch Salpetrigsäureanhydrid und Untersalpetersäure Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über:



Die Hauptmenge der gebildeten Schwefelsäure sammelt sich am Boden der Bleikammer e, während die dem Process in dieser Kammer entgangenen Gase noch in den folgenden Kammern f und g, welche durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir h verbunden sind, unter Betheiligung von Luftsauerstoff auf Schwefeldioxyd einwirken können. Durch das zweite Reservoir i gelangen die Gase in den Cylinder k, welcher mit schwefelsäuredurchtränkten Coaksstücken gefüllt ist. Hierdurch werden die den Gasen beigemengte Untersalpetersäure und das Stickstoffoxyd zurückgehalten und können in den Betrieb zurückgeleitet werden. Stickstoff, aus der zugeleiteten Luft stammend, und Spuren Untersalpetersäure entweichen durch k in die Atmosphäre.

Tritt in den Kammern ein Mangel an atmosphärischem Sauerstoff ein, so findet, wie bereits erwähnt, eine Reduktion der Stickstoffoxyde bis zu dem für die Schwefelsäurefabrikation unbrauchbaren Stickstoffoxydul statt; bei ungenügendem Zutritt von Wasserdampf entstehen die sog. Bleikammerkrystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel

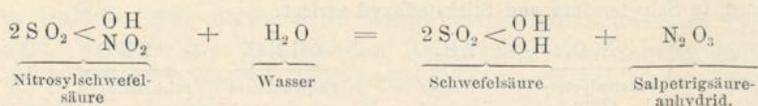


ausgedrückt werden kann.

*) Aufzufassen als Schwefelsäure $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, in welcher eine Hydroxylgruppe durch die einwerthige $\text{--N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{matrix}$ -Gruppe ersetzt ist.

Schule der Pharmacie. II.

Diese „Nitrosylschwefelsäure“ zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid:



Durch Verbindung der Bleikammern mit dem Glover- und dem Gay-Lussac-Thurm, deren Anlage Fig. 25 veranschaulicht, hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren.

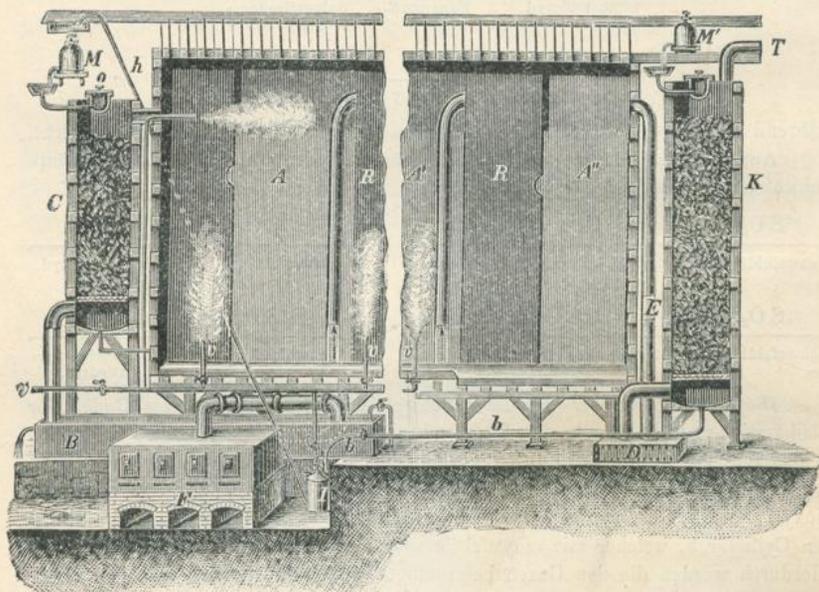


Fig. 25. Fabrikation von Schwefelsäure: Bleikammern mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm.

In dem Ofen F wird Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt. Das Gas tritt neben atmosphärischer Luft, Salpetersäure und Untersalpetersäure, welche letzteren beiden aus einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure in die Feuerung des Ofens eingesetzten Tiegeln entwickelt werden, in den Kühlraum B ein und gelangt von hier in den mit Coaks (neuerdings auch mit Steingutscherben) gefüllten Glover-Thurm C. In diesen rieselt von oben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Salpetersäure (Nitrose Säure) enthaltend, welche die in ihr enthaltenen Oxyde des Stickstoffs an das heisse Dampfgemisch abgibt. Das Gasmisch tritt nun in die Bleikammern A A' A'' ein (A' ist verkürzt wiedergegeben), in welche durch v Wasserdampf einströmt und die Bildung der Schwefelsäure vollenden hilft. Die Gase der letzten Kammer A'' (hauptsächlich Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stick-

stoffoxyd) werden durch das Rohr E und den Behälter D in den mit Coaksstücken gefüllten Gay-Lussac-Thurm K geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure einfließt. Diese nimmt salpetrige Säure und Untersalpetersäure auf und läuft durch das Rohr b in das Gefäß I ab, von wo sie als Nitrose Säure in den Glover-Thurm gepumpt wird und einen neuen Kreislauf beginnt. Aus dem Glover-Thurm fließt dann die von den Stickoxyden befreite und durch die in diesem Thurm herrschende hohe Temperatur concentrirte Schwefelsäure ab und wird durch eine Druckvorrichtung zum Gay-Lussac-Thurm geleitet.

Die in den Bleikammern sich ansammelnde Schwefelsäure, die sog. Kammersäure, enthält gegen 60 Proc. H_2SO_4 (spec. Gew. 1,55) und wird durch Eindampfen zunächst in Bleipfannen, hierauf folgend in Platingefäßen verstärkt.

Die Kammersäure findet Verwendung bei der Soda-, Pottasche- und Düngerbereitung. Das Eindampfen zwecks Herstellung einer stärkeren Säure kann in Bleipfannen bis gegen 80 Proc. H_2SO_4 -Gehalt geschehen (sp. Gew. 1,72); bei weiterem Eindampfen wird das Blei stärker angegriffen. Die so erhaltene Pfannensäure erhitzt man in Platingefäßen (Destillirblasen) bis gegen 325° und erzielt eine Säure mit 91—92 Proc. H_2SO_4 und dem spec. Gew. 1,830, die sog. rohe oder englische Schwefelsäure das Vitriolöl des Handels.

Dasselbe ist durch Arsenverbindungen, Stickstoffoxyde und Bleisulfat verunreinigt. Man unterwirft die Säure aus Platin- oder Glasretorten der Destillation, beseitigt die zuerst übergehenden Antheile und erhält bei einem Siedepunkt von 327° eine reine Schwefelsäure mit nur noch $1-1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser. Das Arsen scheidet man zweckmässig vor der Destillation durch Schwefelwasserstoff ab oder führt es, falls es in Form arseniger Säure anwesend, durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Schwefelsäure in leicht flüchtiges Arsentrichlorid über.

Die reine Schwefelsäure bildet eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss klar gemischt werden kann. Hierbei findet eine starke Erwärmung und Raumverminderung statt. Man hat beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure die Vorsicht zu gebrauchen, die Schwefelsäure in das Wasser zu giessen, nicht umgekehrt, da in letzterem Falle durch die plötzliche starke Erhöhung der Temperatur ein Umherspritzen der Schwefelsäure eintreten kann.

Zur Herstellung der verdünnten Schwefelsäure, des *Acidum sulfuricum dilutum* des Deutschen Arzneibuches, verfährt man in der Weise, dass man 5 Th. Wasser in einer Porcellanschale oder Porcellanmensur abwägt und dazu in dünnem Strahl unter

Umrühren mit einem Glasstab 1 Th. Schwefelsäure einfließen lässt. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit in die Vorrathsflasche.

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Neigung, Wasser aufzunehmen, ja vermag sogar häufig chemischen Körpern unter Zerstörung des Moleküls Wasser zu entziehen. Ein solcher Vorgang spielt sich z. B. ab, wenn man ein Stückchen Kork mit Schwefelsäure in Berührung bringt; derselbe schwärzt sich nach wenigen Minuten.

Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure benutzt man zum Trocknen von Gasen, welche man durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche leitet, zum Füllen von Exsiccatoren (von der äusseren Luft abgeschlossene Räume, in welchen feuchte Körper der trocknenden Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden) u. s. w.

Als Reagenz auf Schwefelsäure dienen die löslichen Baryumsalze (Baryumchlorid, Baryumnitrat), deren Lösung beim Vermischen mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag von Baryumsulfat giebt:



Die Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure schwefelsaure, in welchen nur ein Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, und neutrale schwefelsaure Salze, in denen es deren zwei sind:

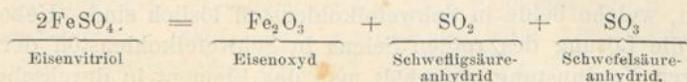


Pyroschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, bildet den Hauptbestandtheil der rauchenden Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum fumans. Dasselbe wurde in früheren Zeiten, besonders in Nordhausen am Harz, durch Destillation von entwässertem, schwefelsaurem Eisenoxydul (Ferrosulfat, Eisenvitriol) erhalten und seiner dicken, ölartigen Beschaffenheit wegen auch Nordhäuser Vitriolöl genannt.

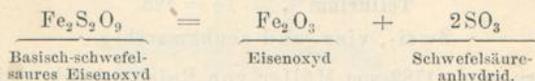
Der Eisenvitriol, welcher durch Rösten von Schwefelkies, Auslaugen, Abdampfen und scharfes Trocknen, bis das Krystallwasser grösstentheils entwichen, sehr billig hergestellt wird, zerfällt bei

H_2SO_4
 H_2SO_4
wird H_2O

starkem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid:



Die in den Vorlagen befindlichen kleinen Mengen Wasser lösen das Schwefelsäureanhydrid unter Bildung theils von Schwefelsäure, theils von Pyroschwefelsäure. In Böhmen verwendet man zur Darstellung der letzteren ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, bei welchem die Bildung von nicht verwerthbarem Schwefligsäureanhydrid vermieden wird:



Die in den Retorten befindlichen, im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehenden Rückstände besitzen eine schön rothe bis braunrothe Farbe und werden unter dem Namen Caput mortuum, Colcothar Vitrioli zur Herstellung einer Anstrichfarbe benutzt.

Die rauchende Schwefelsäure stösst an der Luft dichte, weisse Dämpfe aus, beim Abkühlen scheiden sich grosse, farblose Krystalle der Pyroschwefelsäure ab, die bei 35° wieder schmelzen.

Selen.

Selenium*). Se = 79.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik in Schweden zuerst aufgefunden.

Vorkommen. Das Selen ist ein seltenes Element und findet sich in sehr geringer Menge in dem Schwefel der liparischen Inseln, ferner in vielen Kiesen und Blenden.

Gewinnung. Der Flugstaub aus den Röstgaskanälen oder der Schlamm aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken wird mit Wasser angerührt, Salpetersäure hinzugefügt, bis die rothe Farbe verschwunden ist, die jetzt Selen-säure enthaltende Masse durch Eindampfen von der Salpetersäure befreit und mit Salzsäure ausgekocht. Beim Einleiten von schwefliger Säure scheidet sich das Selen sodann in rothem, amorphem Zustande ab.

*) Von σελήνη (selene) Mond, deshalb so genannt, weil es mit dem einige Jahre zuvor entdeckten Tellur von tellus, die Erde, grosse Aehnlichkeit besitzt.

Eigenschaften. Das Selen ist in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannt, als schwarze amorphe und als rothe amorphe Masse, welche beide in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Ueberlässt man die Lösung des rothen Selens in Schwefelkohlenstoff der freiwilligen Verdunstung, so erhält man das Element in durchscheinenden, dunkelrothen Krystallen.

Die Verbindungen des Selens sind denjenigen des Schwefels entsprechend zusammengesetzt und zeigen ein ähnliches Verhalten.

Tellur.

Tellurium*). $\text{Te} = 128$.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenbach entdeckt.

Vorkommen. Das Tellur findet sich sehr selten, meist in Verbindung mit Metallen, doch ist es auch in freiem Zustande beobachtet worden. Unter seinen Metallverbindungen sind der Tetradymit (Tellurwismuth), das Tellurblei (mit Blei und Silber), das Schrifterz (mit Gold und Silber) die wichtigsten.

Gewinnung. Man glüht Tellurwismuth mit Kaliumcarbonat, laugt das Tellurkalium aus und überlässt die Lösung der Einwirkung der Luft, wobei Tellur als graues Pulver abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Tellur bildet, durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt, ein metallisch glänzendes, sprödes Element, welches sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst, wohl aber von conc. Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Geruch mit bläulicher Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid TeO_2 . Von Salpetersäure wird letzteres zu telluriger Säure H_2TeO_3 gelöst. Das Kaliumsalz der Tellursäure, Kalium telluricum, K_2TeO_4 , ist bei Nachtschweissen der Phthisiker angewendet worden.

Stickstoff.

Nitrogenium**). $\text{N} = 14$.

Drei- und fünfwerthig.

Der Stickstoff wurde 1777 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier als Bestandtheil der atmosphärischen Luft erkannt.

*) Ableitung s. unter Selen.

***) Die französische Bezeichnung Azot leitet sich ab von α privativum und $\zeta\acute{o}\eta$ Leben und besagt dasselbe, wie die deutsche Bezeichnung „Stickstoff“.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, im gebundenen mit Wasserstoff als Ammoniak und dessen Salze, mit Sauerstoff als salpetrig- und salpetersaure Salze, sowie endlich in vielen organischen Verbindungen (Eiweissstoffe, Harnstoff, in den Pflanzenbasen u. s. w.).

Darstellung. 1. Man kann den Stickstoff aus der Luft darstellen, indem man derselben den Begleiter des Stickstoffs, den Sauer-

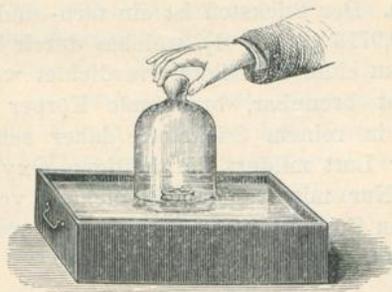


Fig. 26. Verbrennen von Phosphor unter einer Glasglocke.

stoff, entzieht. Das geschieht z. B. durch brennenden Phosphor. Zündet man ein Stückchen Phosphor in einem auf Wasser schwimmenden Schälchen an und stülpt darüber eine Glasglocke (Fig. 26), so brennt der Phosphor weiter, so lange noch Sauerstoff unter der Glocke vorhanden ist. Der Phosphor vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Phosphorpentoxyd, welches sich in dem absperrenden Wasser

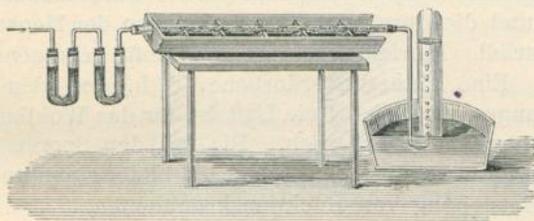


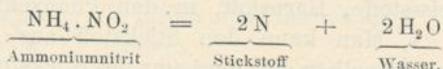
Fig. 27. Leiten von Luft über glühende Kupferspiralen.

löst. Der verminderte Luftraumtheil beträgt nahezu $\frac{1}{5}$ und wird durch das nachdrängende Wasser angefüllt, während die oberen $\frac{1}{5}$ Raumtheile Stickstoff enthalten.

2. Ganz reinen Stickstoff erhält man aus der Luft, indem man diese zunächst durch Kalilauge, sodann durch concentrirte Schwefelsäure (zur Befreiung von Kohlensäure und Wasserdampf) und endlich durch eine mit Kupferspiralen gefüllte und zum Rothglühen erhitzte

Röhre leitet (Fig. 27). Das glühende Kupfer bindet den Sauerstoff, während Stickstoff entweicht.

3. Erhitzt man salpetrigsaures Ammon (Ammoniumnitrit), so zerfällt dasselbe in Stickstoff und Wasser:



Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 0,9713 (Luft = 1), welches durch hohen Druck und hohe Kältegrade zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Stickstoff ist nicht brennbar, brennende Körper erlöschen darin, Thiere ersticken in reinem Stickstoff (daher sein Name). Seine Gegenwart in der Luft mildert die heftigen Oxydationswirkungen des Sauerstoffs. Nur mit wenigen Elementen verbindet sich der Stickstoff bei deren Zusammentreffen, zuweilen erst unter dem Einfluss der Elektrizität.

Die atmosphärische Luft.

Die unsern Erdball umgebende Gasschicht besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von 79,07 Raumtheilen (oder 76,87 Gewichtstheilen) Stickstoff und 20,93 Raumtheilen (oder 23,13 Gewichtstheilen) Sauerstoff, welchen Bestandtheilen kleine Antheile Wasserdampf, Kohlendioxyd, Kohlensäure und salpetrigsaures Ammon, Wasserstoffsperoxyd u. s. w. beigemischt sind. Die unteren Schichten der atmosphärischen Luft enthalten ferner Staubtheilchen, Mikroorganismen und die durch das Zusammenleben der Menschen, durch deren industrielle Einrichtungen in die Luft gelangenden Verunreinigungen. Eine gute, unverdorbene, d. h. von den genannten Verunreinigungen möglichst freie Luft ist für das Wohlbefinden aller Lebewesen durchaus erforderlich. Die mit den Sporen pathogener Bakterien durchsetzte atmosphärische Luft bildet einen unmittelbaren Anlass zur Entstehung von Infektionskrankheiten.

Das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der Luft ist zu allen Jahres- und Tageszeiten und aller Orten nahezu unverändert gefunden worden. Die in der Atmosphäre vorkommende Menge Wasserdampf beträgt durchschnittlich 0,5—1, die des Kohlendioxyds durchschnittlich 0,04 Raumtheile in 100 Raumtheilen Luft.

1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,295 g, ist also 773 mal leichter als 1 Liter Wasser, hingegen 14,46 mal schwerer als Wasserstoff. Der Druck, welchen die Luft auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule

(Barometer) gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Bei 0° ist die Höhe dieser Säule am Meeresspiegel im Mittel = 760 mm. Je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt, desto mehr nimmt der Luftdruck ab. Da das spec. Gew. des Quecksilbers = 13,596 ist, so wirkt eine 760 mm hohe Quecksilbersäule auf einen Quadratcentimeter Grundfläche mit einem Drucke von 1033,3 g. Man nennt diesen Druck eine Atmosphäre.

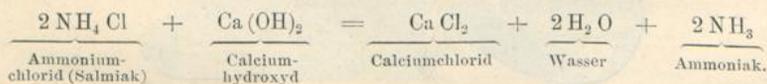
Die zum Athmen erforderliche Reinheit der Luft (in Schulzimmern, Versammlungsräumen) pflegt man nach dem Gehalt an Kohlendioxyd zu bemessen. Ein Gehalt von 0,1 Proc. Kohlendioxyd in Zimmerluft wird als der höchst zulässige bezeichnet. Pettenkofer konnte in mit Menschen überfüllten Räumen bis 0,4 Proc. nachweisen. Eine häufige Erneuerung der Luft in bewohnten Räumen durch Oeffnen von Fenstern und Thüren oder Anbringung zweckmässiger Ventilationsvorrichtungen muss als ein nothwendiges Erforderniss der Gesundheitspflege bezeichnet werden.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak und Hydroxylamin, Stickstoffwasserstoffsäure.

Ammoniak, NH_3 . Ammoniak bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Körper, ebenso bei der trockenen Destillation derselben und ist daher in dem als Nebenerzeugniss erhaltenen Gaswasser der Leuchtgasfabriken enthalten. Es ist darin vorzugsweise an Kohlensäure gebunden. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft bilden sich salpetrigsaures und salpetersaures Ammon.

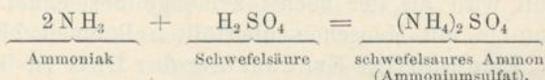
Darstellung. Man gewinnt das Ammoniak durch Erhitzen von Ammoniumsalzen mit starken Basen, wie Calciumhydroxyd, Kalium- oder Natriumhydroxyd. Zur Darstellung benutzt man in der Regel Ammoniumchlorid, welches mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) erhitzt, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



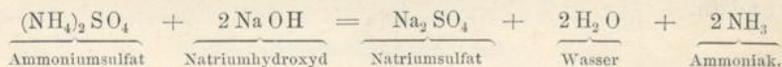
Das sich entwickelnde gasförmige Ammoniak kann, nach dem Trocknen über gebranntem Kalk (Aetzkalk), über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet werden, von welchem es sehr reichlich gelöst wird. Die wässrige Lösung führt den Namen Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici, kommt in verschiedenen Stärke-

graden in den Handel und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Technik, in der Medicin, als Reagenz u. s. w.

Das aus den Gaswässern durch Behandeln mit Basen unmittelbar gewonnene Ammoniak ist durch verschiedene Fremdkörper verunreinigt, unter welchen besonders die Pyridinbasen zu nennen sind. Zur Befreiung von diesen und von Schwefelammon leitete man das rohe Ammoniakgas durch Kalkmilch, über feuchtes Eisenhydroxyd, Holzkohle, durch Paraffinöl u. s. w. Um chemisch reines Ammoniak für analytische Zwecke darzustellen, leitet man das Gas nochmals in Säure, z. B. Schwefelsäure:



reinigt das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren und unterwirft es der Behandlung mit Natriumhydroxyd:



Eine Lösung von Ammoniakgas in Weingeist bildet den medicinisch verwendeten Spiritus Dzondii.

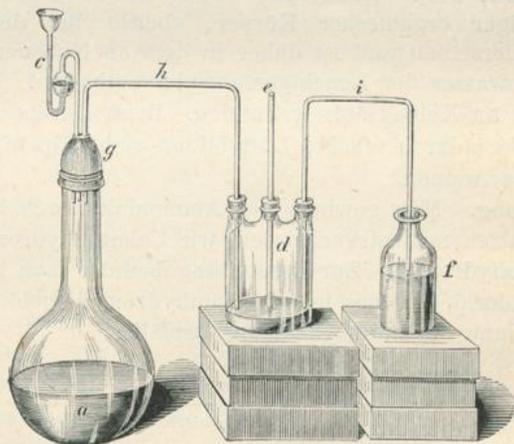


Fig 28. Vorrichtung zur Darstellung von Liquor Ammonii caustici.

Darstellung von Liquor Ammonii caustici. Man füllt den Kolben a (Fig. 28), den man zweckmässig in ein Sandbad einsetzt, mit 10 Th. gepulvertem Ammoniumchlorid, giebt 16 Th. zu Pulver gelöschten Kalk (aus etwa 12 Th. Aetzkalk) hinzu und vermischt mittels eines Holzstabes mit 20 Th. Wasser, so

dass ein gleichmässiger Brei entsteht, welcher den Kolben bis nahe zur Hälfte anfüllen darf. Hierauf verschliesst man mit dem Stopfen g, welcher die Welter'sche Sicherheitsröhre c und das Ableitungsrohr h trägt, dichtet den Stopfen noch mit Leinsamenkitt und beginnt langsam zu erwärmen. Entweichen selbst bei starkem Erhitzen keine Blasen mehr, so zieht man die Röhre e der Waschflasche d aus der Waschflüssigkeit und lässt in das Entwicklungsgefäss durch das Welter'sche Rohr eine genügende Menge Wasser einfliessen, um das Calciumchlorid zu lösen.

Die Vorlage f, welche mit etwa 20 Th. Wasser beschickt war, enthält das Ammoniak gelöst und wird auf das vorgeschriebene spec. Gewicht durch Verdünnen mit Wasser gebracht. Der officinelle Salmiakgeist soll das spec. Gewicht 0,960 besitzen, was einem Gehalt an 10 Proc. NH_3 entspricht.

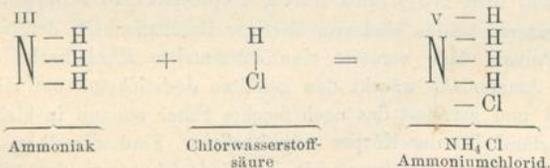
Zur Herstellung grösserer Mengen Ammoniak benutzt man zweckmässig gusseiserne Entwicklungsflaschen.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von äusserst stechendem Geruch. Spec. Gew. auf Luft bezogen = 0,591. Durch Abkühlung auf -40° oder durch einen Druck von 7 Atmosphären bei 10° lässt es sich zu einer dünnen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichten. Von Wasser wird das Ammoniak in grosser Menge aufgenommen. 1 Raumtheil Wasser löst bei 0° und 760 mm Druck 1050 Raumtheile Ammoniakgas.

Lässt man durch Ammoniakgas anhaltend elektrische Funken schlagen, so zerlegt sich das Gas in Stickstoff und Wasserstoff, indem sich der ursprüngliche Gasraumtheil verdoppelt.

Nähert man dem Ammoniakgas einen mit einem Salzsäuretropfen benetzten Glasstab, so bildet sich ein weisser Nebel (Ammoniumchlorid).

Das Ammoniak geht mit Säuren krystallisirbare Salze ein; dieselben entstehen durch Addition, indem der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks in den fünfwerthigen Zustand übergeht:



Die Gruppe NH_4 ist einwerthig und übernimmt in ihren Verbindungen mit Säureresten die Rolle eines einwerthigen Metalls. Sie führt den Namen „Ammonium“; ihre Salze heissen „Ammoniumsalze“ (s. später!).

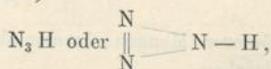
Auf Zusatz starker Basen zu den Ammoniumsalzen werden

letztere — besonders leicht beim Erwärmen — zerlegt, und Ammoniak entweicht gasförmig.

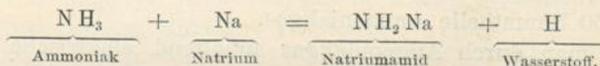
Hydroxylamin, NH_2OH , kann als ein Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Der Körper bildet sich durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf die meisten Stickstoffoxyde und pflegt durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther dargestellt zu werden.

Die Lösung der freien Base ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit mit stark reducirenden Eigenschaften. Das salzsaure Salz, Hydroxylaminum hydrochloricum, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, welches farblose Krystalle bildet, ist als Antisepticum medicinisch verwendet worden.

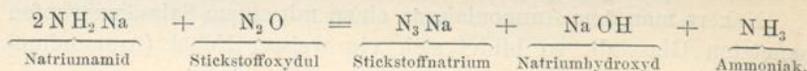
Stickstoffwasserstoffsäure,



bildet einen auf das heftigste explodirenden Körper, dessen Darstellung daher mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, d. h. das Wasserstoffatom lässt sich durch Metalle ersetzen. Es sind das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Silbersalz dargestellt worden. Das Natriumsalz erhält man auf gefahrlose Weise, indem man auf das aus metallischem Natrium und Ammoniak gebildete Natriumamid



Stickstoffoxydul einwirken lässt:



Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit dem Stickstoff (NCl_3 , NBr_3 und NJ_3) sind heftig explodirende Körper.

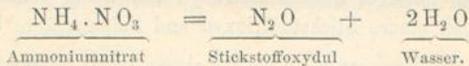
Die ersteren beiden sind von öartiger Beschaffenheit, der Jodstickstoff ein schwarzes Pulver. Man versetzt eine concentrirte alkoholische Jodlösung mit wässerigem Ammoniak, wäscht den gefällten Jodstickstoff auf einem Filter mit Wasser aus und zerreisst das noch feuchte Filter sodann in kleine Stücke (im feuchten Zustand ist der Körper ungefährlich). Sind dieselben lufttrocken geworden, so genügt die Berührung mit einer Federfahne, um eine heftige Explosion zu veranlassen. (Vorsicht bei der Darstellung!)

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

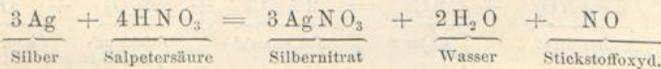
Oxyde:		Hydroxyde:	
$\overset{\text{II}}{\text{N}_2\text{O}}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} > \text{O}$	Stickstoffoxydul (Stickoxydul).		
N_2O_2	Stickstoffoxyd*) (Stickoxyd).		
$\overset{\text{III}}{\text{N}_2\text{O}_3}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$	Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäure- anhydrid).	HNO_2 oder $\begin{array}{c} = \text{O} \\ \text{N} - \text{O} \text{H} \end{array}$	Salpetrige Säure.
$\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_4}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$	Stickstofftetroxyd (Salpetrig-Salpeter- säureanhydrid, Untersalpetersäure).		
$\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_5}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \end{array}$	Stickstoffpentoxyd (Salpetersäure- anhydrid).	HNO_3 oder $\begin{array}{c} = \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \\ - \text{O} \text{H} \end{array}$	Salpetersäure.

Stickstoffoxydul, Stickstoffmonoxyd, N_2O , entsteht durch Reduktion höherer Oxyde des Stickstoffs und wird praktisch dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt:



Das Stickstoffoxydul bildet ein farbloses, schwach süßlich riechendes und schmeckendes Gas, welches durch Abkühlung auf -88° oder durch einen Druck von 30 Atmosphären bei 0° sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Wird das Gas in kleiner Menge eingeathmet, so verursacht es einen Rausch, weshalb der Körper auch Lust- oder Lachgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, erzeugt es einen bewusst- und gefühllosen Zustand und wird deshalb bei kleineren Operationen, besonders bei schmerzhaften Zahnoperationen in Gebrauch gezogen.

Stickstoffoxyd, NO , entsteht als Reduktionsstoff der Salpetersäure beim Auflösen von Schwermetallen in derselben:



Es ist ein farbloses, durch hohen Druck und hohe Kälte verdichtbares Gas,

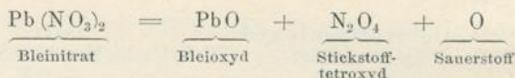
*) Die Molekularformel für das Stickstoffoxyd wird allgemein als NO bezeichnet, für welches die Konstitution einer ungesättigten Verbindung $-\overset{\text{III}}{\text{N}}=\text{O}$ angenommen wird. Der Uebersichtlichkeit halber ist die Formel in obiger Zusammenstellung verdoppelt.

das sich an der Luft schnell zu Stickstofftetroxyd oxydirt. Eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol löst das Stickstoffoxyd mit braunrother Farbe; beim Erwärmen entweicht das Gas wieder.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Raumtheilen Stickstoffoxyd und 1 Raumtheil Sauerstoff durch ein stark abgekühltes Rohr und wird praktisch dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure. Tiefblaue Flüssigkeit. Das von dem Stickstofftrioxyd sich ableitende Hydrat, die salpetrige Säure, ist in reinem Zustande nicht bekannt, nur in wässriger Lösung und in ihren Salzen, den Nitriten. Letztere entstehen durch Erhitzen der salpetersauren Salze:

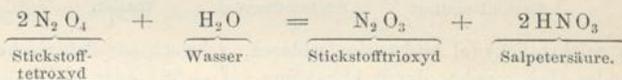


Stickstofftetroxyd ^{*)}, N_2O_4 , entsteht beim Erhitzen von Bleinitrat:

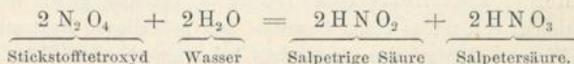


und Verdichten der Dämpfe in einem U-förmigen Rohre durch eine Kältemischung. Flüssigkeit, die bei -9° zu farblosen Krystallen erstarrt. Schon wenig über 0° beginnt sich die farblose Flüssigkeit unter Zersetzung gelb zu färben; bei höherer Temperatur geht sie in rothbraunen Dampf über.

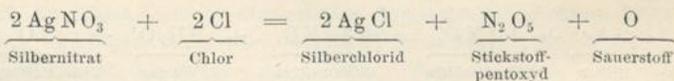
Vermischt man flüssiges Stickstofftetroxyd mit wenig Wasser, so färbt es sich grün, indem sich blaues Stickstofftrioxyd und Salpetersäure bilden:



Bei Zusatz von mehr Wasser entsteht eine farblose Mischung von salpetriger Säure und Salpetersäure:

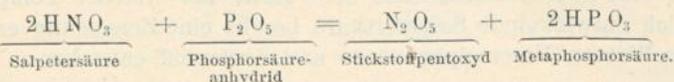


Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , entsteht beim Ueberleiten von Chlor über trockenes, bis 100° erhitztes Silbernitrat:



^{*)} Das Stickstofftetroxyd müsste zufolge der Dampfdichtebestimmung als Stickstoffdioxyd NO_2 $\left(\begin{array}{c} \text{Konstitution} \\ \text{V} = \text{O} \\ | \\ \text{N} = \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)$ bezeichnet werden, doch entscheidet man sich auf Grund seines Zerfalles in salpetrige und Salpetersäure beim Zusatz von Wasser für die Formel N_2O_4 .

oder durch Destillation eines Gemisches von wasserfreier Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid:

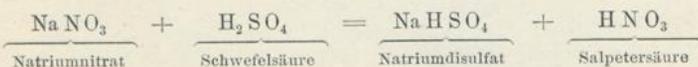


Farblose, rhombische Säulen, die schon beim Aufbewahren sich unter Explosion in Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zersetzen.

Salpetersäure. Acidum nitricum, HNO_3 . Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, den Nitraten. Dieselben führen den Namen Salpeter*). Man unterscheidet zwischen Natron- oder Chilisalpeter (salpetersaures Natrium, Natriumnitrat, in grossen Lagern in Chile vorkommend), Kalisalpeter (salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat) und dem in der Nähe von Aborten an den Wänden auskrystallisirenden Kalksalpeter (Mauersalpeter, salpetersaures Calcium, Calciumnitrat).

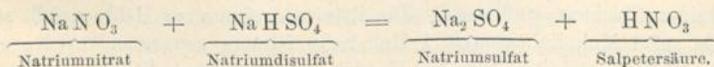
Zur Darstellung der Salpetersäure dienen entweder Kalium- oder Natriumnitrat, welche mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden. Je nach der Reinheit der angewendeten Rohstoffe erhält man die nach ihrem Reinheitsgrad verschieden bezeichneten Handelssäuren (rohe Salpetersäure, reine Salpetersäure); je nach dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Körper (Schwefelsäure und Salpeter) werden gewöhnliche oder rauchende Salpetersäure gebildet.

Lässt man auf 1 Molekül Kalium- oder Natriumnitrat 1 Molekül Schwefelsäure einwirken:



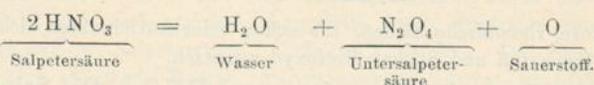
so hinterbleibt Natriumdisulfat, während Salpetersäure entweicht. Dieser Vorgang vollzieht sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (gegen 150°).

Verwendet man hingegen auf 2 Moleküle Salpeter nur 1 Molekül Schwefelsäure, so wird zunächst, wie in dem ersten Falle, die Bildung von Natriumdisulfat und das Entweichen von 1 Molekül Salpetersäure erfolgen, hierauf aber das entstandene Natriumdisulfat auf das zweite noch nicht angegriffene Molekül Natriumnitrat einwirken:



*) Abgeleitet von Sal petrae wegen des Vorkommens in porösen alkalischen Gebirgs- und Erdschichten.

Die Zerlegung des Natriumnitrats durch das Natriumdisulfat findet erst zwischen 200° und 300° statt, bei welcher Temperatur die sich entwickelnde Salpetersäure bereits eine Zersetzung erleidet, indem Wasser, Untersalpetersäure und Sauerstoff entstehen:



Man erhält daher ein Gemisch von Salpetersäure und Untersalpetersäure. Aus einem solchen besteht die rauchende Salpetersäure des Handels.

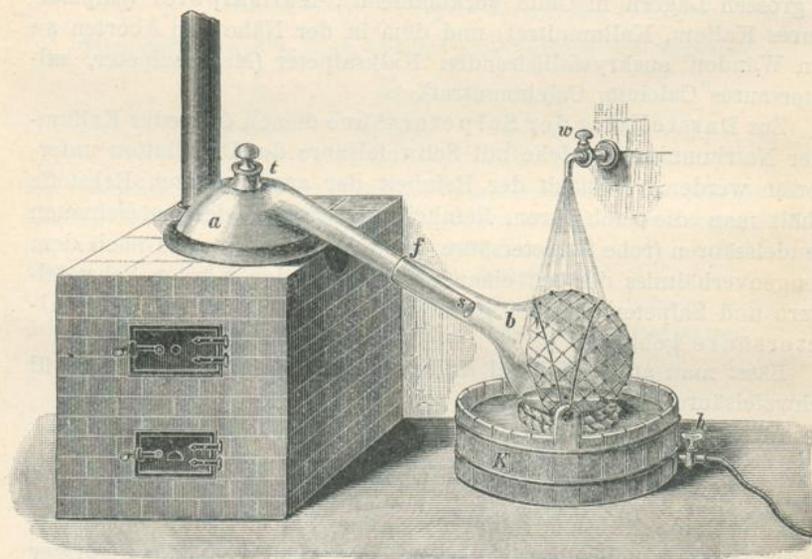


Fig. 29. Vorrichtung zur Destillation von Salpetersäure.

Darstellung von reiner Salpetersäure. Man giebt in die in ein Sandbad eingesetzte Retorte *a* (Fig. 29) gepulvertes, gereinigtes Kaliumnitrat, legt den Rundkolben *b* vor, so dass der Retortenschnabel *s* bis nahe zur beginnenden Wölbung der Vorlage *b* reicht und lässt durch den Tubus *t* eine dem Kaliumnitrat gleiche Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure mittels eines langröhrigen Trichters einfließen. Die Retorte darf nur zur Hälfte gefüllt sein.

Da auf 1 Mol. Kaliumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure genommen werden soll und die englische Schwefelsäure des Handels gegen 92 Proc. H_2SO_4 enthält, so entsprechen zufolge den stöchiometrischen Verhältnissen zwischen

Kaliumnitrat und Schwefelsäure



101



98

gleiche Gewichtstheile beider Körper nahezu der theoretischen Forderung.

Ueber die in dem Kühlkübel K auf einem Strohkranze ruhende Vorlage b ist ein weitmaschiges Netz gezogen, auf welches aus der Wasserleitung w das Kühlwasser auffliesst und durch den Hahn h wieder abläuft.

Man beginnt langsam zu feuern. Zu Anfang der Destillation entwickeln sich, da der Salpeter selten frei von Kaliumchlorid ist, braunrothe Dämpfe, welche aus Chlor und Untersalpetersäure bestehen. Diese Dämpfe dringen zum Theil aus der Fuge f hervor, zum Theil werden sie von dem gegen 150° übergehenden Destillat gelöst.

Man füllt nach beendigter Destillation die in der Vorlage befindliche gelbliche Flüssigkeit in eine andere Retorte, setzt diese in ein Sandbad, legt abermals eine Vorlage vor und erhitzt so lange, bis das übergehende Destillat farblos wird und auf Chlor nicht mehr reagirt (nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr giebt). Hierauf verdünnt man die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf das gewünschte spezifische Gewicht der Salpetersäure.

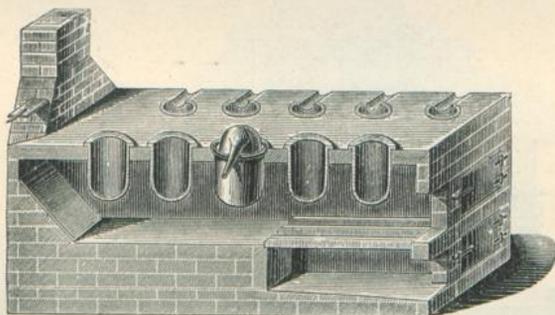


Fig. 30. Galeerenofen zur Darstellung von roher Salpetersäure.

Sollte die Säure in Folge eines geringen Gehaltes an Untersalpetersäure noch eine gelbliche Färbung haben, so bringt man die Flüssigkeit in einen Kolben, setzt diesen derartig in ein Sandbad, dass der Hals geneigt ist, wodurch ein Abfließen der Gase befördert wird, und erhitzt auf 110° , bis die Säure farblos geworden ist.

Verwendet man an Stelle des Kaliumnitrats das billigere, gereinigte Natriumnitrat, so fügt man zu 100 Th. des letzteren 125 Th. englischer Schwefelsäure hinzu und verfährt im Uebrigen wie oben.

Die reine Salpetersäure des Deutschen Arzneibuches bildet eine klare, farblose, in der Wärme völlig flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3).

Darstellung von roher Salpetersäure. Die Darstellung wird meist in Schwefelsäurefabriken vorgenommen, indem man die rohe Schwefelsäure (Pfanensäure) auf Chilisalpeter einwirken lässt. Die Destillation wird entweder aus gläsernen oder häufiger aus gusseisernen Retorten bewirkt. In ersterem Falle befinden sich eine grössere Anzahl solcher Retorten in eiserne Kapellen eingesetzt, welche zu einem sog. „Galeerenofen“ (Fig. 30) vereinigt sind und gleichzeitig geheizt werden können. Mit den Retorten verbindet man in der Regel aus Thon gefertigte Vorlagen, wie sie Fig. 31 veranschaulicht.

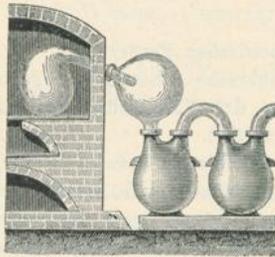


Fig. 31. Vorlagen für die Destillation roher Salpetersäure.

Ein zur Destillation von roher Salpetersäure benutzter gusseiserner Blasenapparat ist in Fig. 32 abgebildet.

Die Blase A wird von der Flamme ganz umgeben. Die Rauchgase ziehen durch den Gang n ab, können aber auch durch Heraufziehen des Schiebers in den Kanal o geleitet werden und dienen hier zum Anwärmen der als Vorlagen benutzten thönernen Woulf'schen Flaschen C und E, welche durch den gläsernen Vorstoss B mit der Blase A in Verbindung stehen.

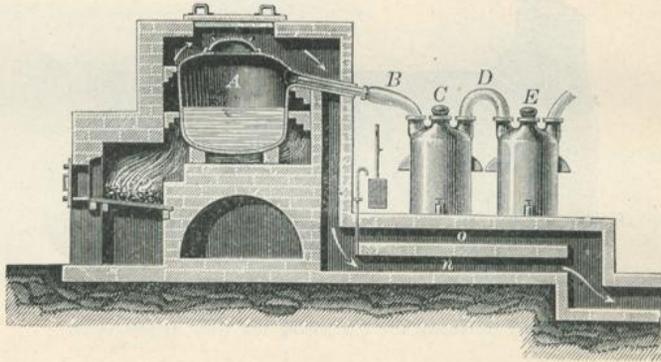


Fig. 32. Eiserner Blasenapparat zur Darstellung roher Salpetersäure.

Die rohe Salpetersäure bildet eine klare, meist gelblich gefärbte, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,38 bis 1,40 (= 61 Proc. HNO_3). Sie ist verunreinigt mit kleinen Mengen Untersalpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, häufig auch Jod und Jodsäure, welche letzteren dem unreinen Chilisalpeter entstammen.

Die rohe Salpetersäure führt ausser den Namen Aqua fortis, Spiritus nitri acidus, auch die Bezeichnung Scheidewasser

wegen ihres Verhaltens den Metallen gegenüber, von denen einige gelöst werden (z. B. Silber), andere nicht (z. B. Gold).

Darstellung von rauchender Salpetersäure. Man füllt die Retorte a (Fig. 29) zur Hälfte mit gepulvertem, gereinigtem Kalisalpeter und versieht sie mit der Vorlage b (Fig. 33), welche einen Tubus e und in diesem die Ableitungsröhre d trägt. Letztere mündet in einen Schornstein oder führt die abziehenden Gase in Wasser oder verdünnte Natronlauge.

Man giesst durch ein Trichterrohr die Hälfte Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure vom Kaliumnitrat auf letzteres und beginnt zu erhitzen. Etwa die Hälfte der zu erwartenden Salpetersäure geht nur wenig gefärbt über; sobald aber das entstandene Kaliumdisulfat bei höheren Hitzegraden auf das noch

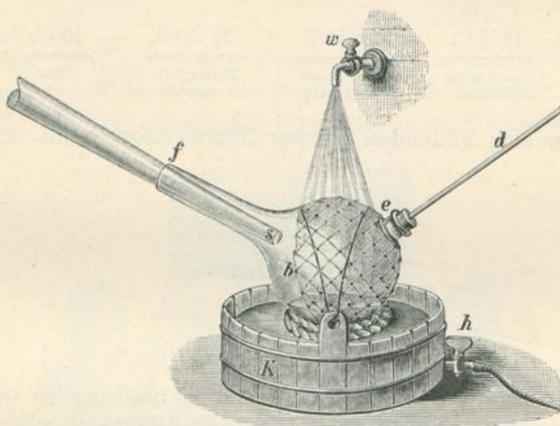


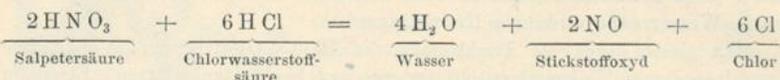
Fig. 33. Vorlage für die Darstellung rauchender Salpetersäure.

unangegriffene zweite Molekül Kaliumnitrat einwirkt, entwickeln sich dunkelbraune Dämpfe von Untersalpetersäure, deren Hauptmenge sich in der Vorlage verdichtet, während ein kleiner Theil nebst freiem Sauerstoff durch das Rohr d abzieht. Die Vorlage muss gut, am besten durch Eiswasser, gekühlt werden. Die Destillation kann als beendigt angesehen werden, wenn der Inhalt der Retorte sich von den braunen Dämpfen entleert.

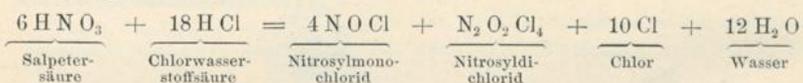
Die rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, *Acidum nitroso-nitricum*, *Spiritus Nitri fumans*, bildet eine klare, rothbraune Flüssigkeit, welche erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spec. Gew. 1,45 bis 1,50. Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele organische Körper, zuweilen unter Feuererscheinung ein. Bei ihrer Anwendung als Aetzmittel (z. B. auf Warzen) ist Vorsicht geboten. Sie färbt thierische Haut augenblicklich gelb.

Königswasser, *Aqua regis*, so genannt, weil diese Flüssigkeit den König der Metalle, das Gold (auch Platin), zu lösen vermag;

ist ein Gemisch aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure. Zwei Moleküle Salpetersäure und 6 Moleküle Chlorwasserstoffsäure reagieren in der Weise aufeinander, dass neben Stickstoffoxyd freies Chlor entsteht, welches dann seine lösende Wirkung auf die Metalle ausübt:



Man erklärt die lösende Wirkung auch durch die nach der Gleichung:



neben Chlor sich bildenden Körper Nitrosylmono- und -dichlorid.

Phosphor.

Phosphorus*). P = 31.

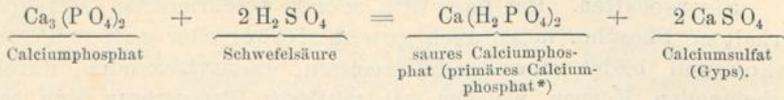
Drei- und fünfwerthig.

Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg bei der trockenen Destillation von Harn zuerst beobachtet und ein Jahrhundert später von Gahn in den Knochen aufgefunden.

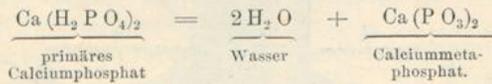
Vorkommen. Der Phosphor kommt in der Natur weit verbreitet vor in Form phosphorsaurer Salze, namentlich als Calciumsalz, aus welchem die Mineralien Phosphorit, Apatit und Osteolith im Wesentlichen bestehen. Durch Verwitterung dieser und anderer, Calciumphosphat enthaltender, Mineralien gelangen die Phosphate in die Ackerkrume, aus welcher sie von den Pflanzen aufgenommen werden und zur Bildung zusammengesetzter anorganischer und organischer Verbindungen dienen. Das Knochengerüst der Thiere besteht ebenfalls zum grossen Theil aus Calciumphosphat.

Darstellung. Man benutzt zur Darstellung des Phosphors die Knochen, die man, nachdem sie von Fett und Leim befreit sind, weiss brennt, pulvert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Man erhält hierbei eine Lösung von saurem Calciumphosphat:

*) Abgeleitet von φῶς (phos), Licht und φῶρος (phoros) Träger — der Phosphor leuchtet im Dunkeln.



Nachdem der Gyps sich abgesetzt hat, verdampft man die von letzterem getrennte klare Flüssigkeit zur Trockene und erhitzt bis zur schwachen Rothgluth, worauf das primäre Calciumphosphat unter Wasserverlust in Calciummetaphosphat übergeht:



Letzteres wird mit Kohle vermischt und in Retorten aus feuerfestem Thon bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure grösstentheils den Sauerstoff und ver-

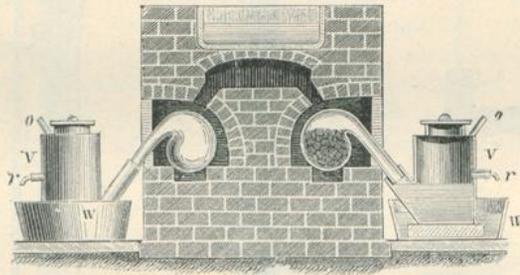
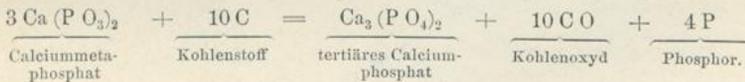


Fig. 34. Destillation von Phosphor.

bindet sich damit zu Kohlenoxyd, welches in die Luft entweicht, während der dampfförmig übergehende Phosphor sich in den Vorlagen unter Wasser verdichtet (Fig. 34).



Zur Reinigung wird der so gewonnene Phosphor nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und nach dem Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder in Stangen gegossen.

*) Primär deshalb genannt, weil von den drei ersetzbaren Hydroxylwasserstoffatomen der Phosphorsäure $\begin{array}{c} \text{P} \\ \text{--- O} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \end{array}$ nur ein Wasserstoffatom ersetzt ist.

Eigenschaften. Der nach dem soeben beschriebenen Verfahren erhaltene Phosphor heisst auch gewöhnlicher oder gelber Phosphor und bildet einen gelblichweissen, wachsglänzenden, durchscheinenden Körper, welcher bei mittlerer Temperatur sich mit einem Messer schneiden lässt. Er schmilzt bei 44° und siedet bei

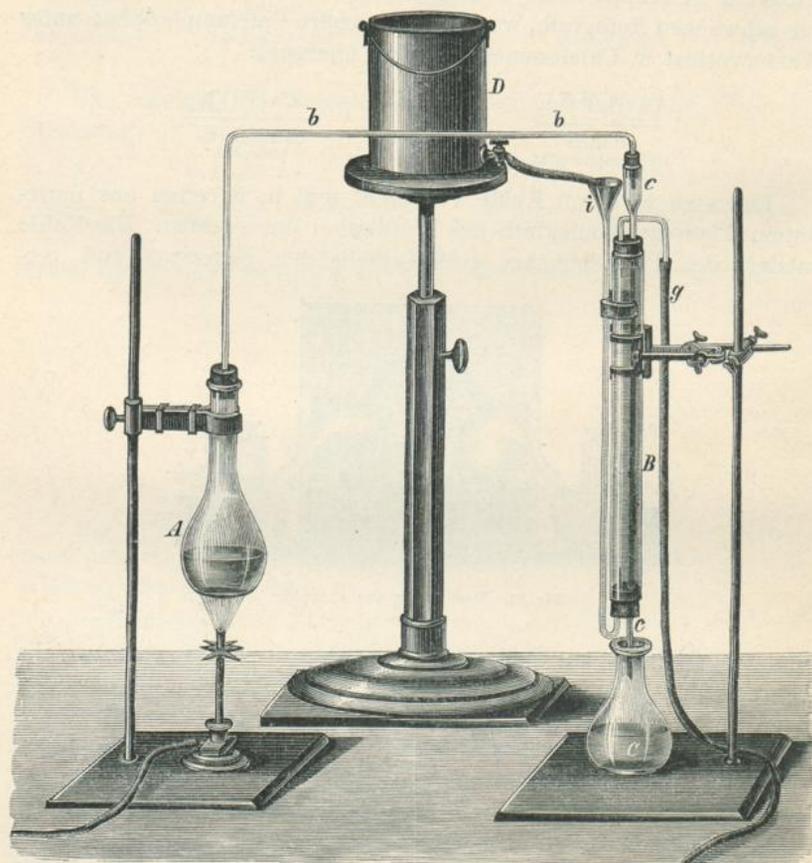


Fig. 35. Mitscherlich'scher Apparat zum Nachweis von Phosphor.

290° . Im Dunkeln leuchtet er und entzündet sich schon beim Erwärmen an der Luft bis auf 60° . Das entstehende Oxydationsprodukt ist Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen lässt er sich verflüchtigen, worauf Mitscherlich ein Verfahren zum Nachweise des Phosphors gegründet hat. Ein solcher Nachweis wird zuweilen vom Gerichtschemiker gefordert, denn Vergiftungen mit

Phosphor (Phosphorzündhölzchen) gehören nicht zu den Seltenheiten.

Phosphornachweis im Mitscherlich'schen Apparat (Fig. 35). Man giebt den zu untersuchenden Körper, mit Wasser verdünnt und mit etwa Weinsäure sauer gemacht, in den Kolben A und erhitzt zum Kochen. Ist das Zimmer verdunkelt, so bemerkt man bei Vorhandensein von Phosphor zufolge der theilweisen Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure ein deutliches Leuchten, besonders an der Stelle, wo der Phosphordampf in die Kühlröhre eintritt. In dem in die Flasche C übergehenden Destillat lässt sich phosphorige Säure nachweisen, und, falls die vorhandene Phosphormenge nicht zu gering war, finden sich auch Phosphorkügelchen vor.

Der Phosphor ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, und wird leicht aufgenommen von Schwefelkohlenstoff. Man bewahrt den Phosphor unter Wasser auf.

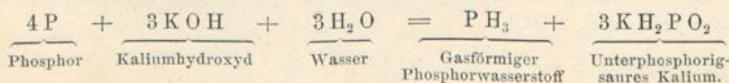
Erhitzt man den gewöhnlichen Phosphor bei Luftabschluss oder in einer Kohlensäureatmosphäre auf 240 bis 250°, so färbt er sich allmählich roth und verwandelt sich in die ungiftige, amorphe Form, den rothen Phosphor, welcher im Dunkeln nicht leuchtet, sich an der Luft nicht verändert und von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst wird. Erhitzt man den rothen Phosphor bis gegen 260°, so entzündet er sich; bei Luftabschluss über diese Temperatur erhitzt, geht er in die gewöhnliche Form des Phosphors zurück.

Das Bestehen einer schwarzen oder metallischen Form des Phosphors, welche sich beim Erhitzen des gewöhnlichen in luftfreien Röhren auf 500° und darüber hinaus bilden soll, hat sich als irrhümlich erwiesen; die Schwärzung rührt von einem Gehalt an Arsen her.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Von Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind drei bekannt, von denen die der Formel PH_3 entsprechende gasförmig, P_2H_4 flüssig und P_4H_2 fest ist. Bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff werden in der Regel alle drei Formen gebildet.

Kocht man Phosphor mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in der Kochflasche a (Fig. 36), so entwickelt sich ein Gas, welches im Wesentlichen aus PH_3 besteht:



Jede Gasblase, die aus Wasser in die Luft tritt, entzündet sich zufolge eines kleinen Gehaltes an der selbstentzündlichen Verbindung P_2H_4 und verbrennt zu Phosphorsäure (weisse Nebelringe bildend). Wird das Gasgemenge durch eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , und das nunmehr entweichende Gas (PH_3) ist nicht mehr selbstentzündlich.

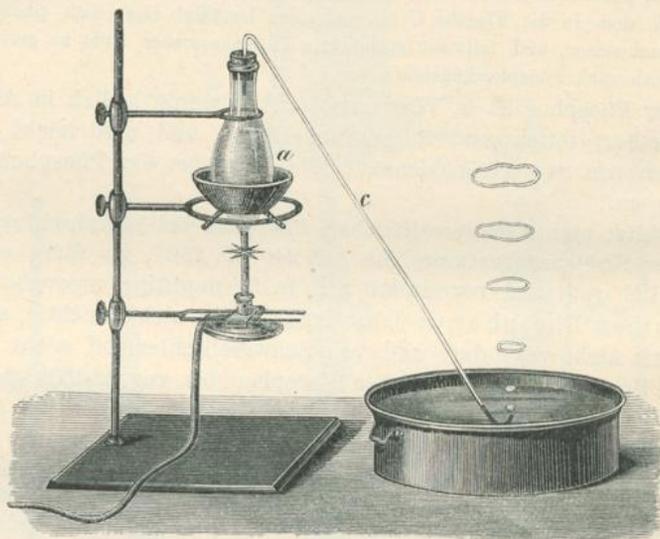


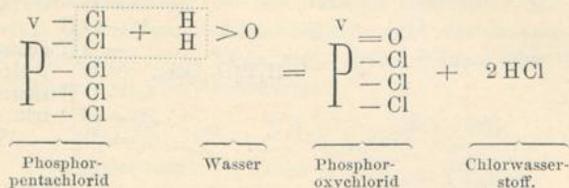
Fig. 36. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Unter diesen sind die Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor, das Phosphortrichlorid, PCl_3 , und das Phosphorpentachlorid, PCl_5 , von Wichtigkeit.

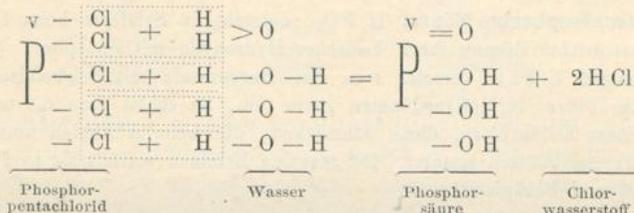
Leitet man Chlor über Phosphor, welcher in einer Retorte gelinde erwärmt wird, so destillirt eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei 78° siedende Flüssigkeit, das Phosphortrichlorid. Wird dieses mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich ein fester, gelblichweisser, krystallinischer, an der Luft rauchender und bei 148° schmelzender Körper, das Phosphorpentachlorid.

Bei Einwirkung von wenig Wasser auf Phosphorpentachlorid entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$:



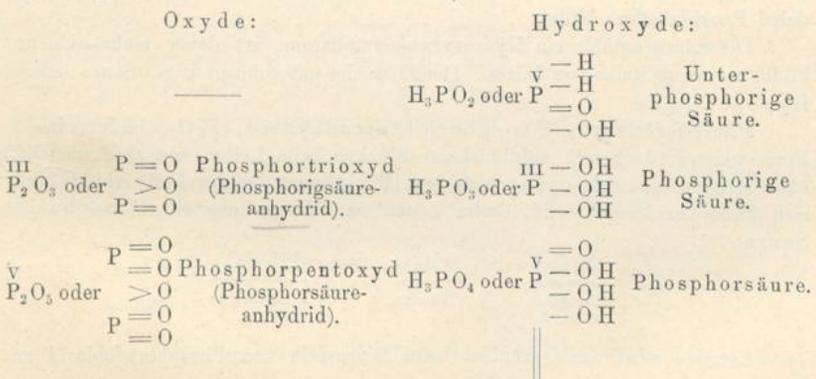
Phosphoroxychlorid bildet eine an der Luft rauchende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit.

Wirken auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid 4 Mol. Wasser ein, so entsteht neben Chlorwasserstoff Phosphorsäure:

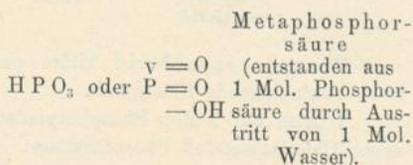
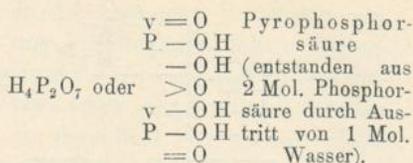


Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Der Phosphor bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



||
 Von der Phosphorsäure leiten
 sich ab:



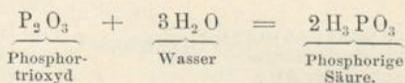
Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 , entsteht in Salzform beim Erwärmen einer concentrirten Lösung stark basischer Hydroxyde mit Phosphor. (S. Phosphorwasserstoff S. 87.) Versetzt man das Baryumsalz mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat im luftverdünnten Raum ein, so erhält man die unterphosphorige Säure als farblose, dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 0° zu weissen Krystallblättern erstarrt. Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



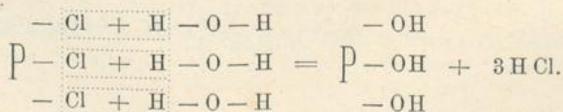
Die Säure ist ein starkes Reduktionsmittel und scheidet daher aus Metallsalzlösungen (z. B. aus Quecksilber- und Silberlösungen) Metall ab, indem sich dabei Phosphorsäure bildet.

Die Säure enthält ein Hydroxylwasserstoffatom, ist daher einbasisch und bildet nur eine Reihe von Salzen. Die Salze der unterphosphorigen Säure heissen Hypophosphite.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 , bildet sich in Form weisser, lockerer, sublimirbarer Flocken beim Leiten von trockener Luft über schwach erwärmten überschüssigen Phosphor. An der Luft erhitzt bildet sich Phosphorsäureanhydrid, beim Lösen in Wasser entsteht Phosphorige Säure:

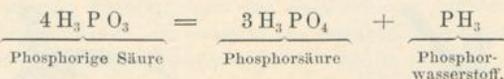


Letztere wird auch erhalten beim Behandeln von Phosphortrichlorid mit Wasser:



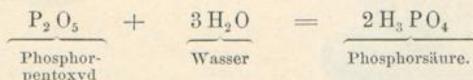
Die Phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, denn nur zwei

ihrer Hydroxylwasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar*). Sie wirkt Metallsalzen gegenüber als kräftiges Reduktionsmittel, steht aber in ihrer Reduktionswirkung der unterphosphorigen Säure nach. Beim Erhitzen über 180° zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:



Die Salze der Phosphorigen Säure heissen Phosphite.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , entsteht beim Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoffgas oder trockener Luft und bildet eine weisse, flockige Masse, welche an der Luft durch Wasseraufnahme schnell zerfließt. Hierbei bildet sich Phosphorsäure:



Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, Acidum phosphoricum, $\text{H}_3\text{P O}_4$. Die Phosphorsäure findet sich, wie bereits bei dem Vorkommen des Phosphors erwähnt, meist an Calcium gebunden in der Natur. Man kann die Phosphorsäure aus dem Calciumphosphat in der Weise abscheiden, dass man dasselbe durch Schwefelsäure zerlegt. Es bildet sich hierbei schwerlösliches Calciumsulfat als Neben-erzeugniss. Die so erhaltene Phosphorsäure (unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus**) bekannt und früher gebräuchlich) ist jedoch durch Schwefelsäure und Calciumverbindungen verunreinigt.

Die arzneilich verwendete Phosphorsäure wird aus dem gewöhnlichen Phosphor dargestellt, indem man denselben der Oxydation mit Salpetersäure unterwirft.

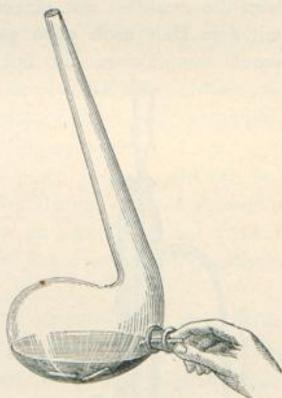


Fig. 37. Beschickung einer Retorte mit Phosphorstangen zwecks Darstellung von Phosphorsäure.

*) Anm.: Die Konstitution der Phosphorigen Säure wird wegen dieses Verhaltens auch als $\begin{array}{c} -\text{H} \\ \vee \\ \text{P}=\text{O} \\ -\text{O H} \\ -\text{O H} \end{array}$ aufgefasst, welche Formel jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat und dem glatten Entstehen der Säure aus Phosphortrichlorid durchaus widerspricht.

**) Weil vorzugsweise die gebrannten Knochen zur Darstellung nach diesem Verfahren benutzt wurden.

Darstellung der Phosphorsäure. Man giebt 10 Th. Phosphorstangen in eine mit Tubus versehene Retorte, welche vorher mit 150 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3) beschickt ist. Um ein Zertrümmern des

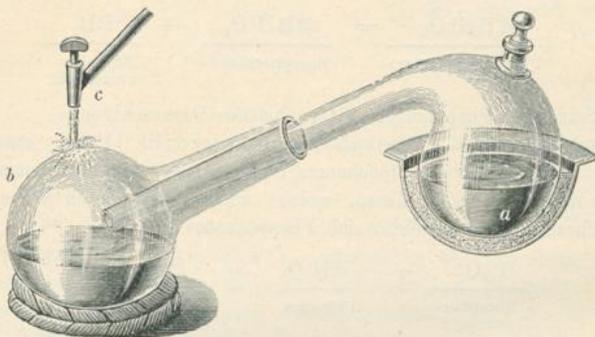


Fig. 38. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorsäure.

Retortenbodens bei dem Einführen der Phosphorstangen zu vermeiden, stellt man die zunächst mit einem kleinen Theil der Salpetersäure angefüllte Retorte, mit dem Hals nach oben gerichtet, auf einen Strohkranz und schiebt vorsichtig durch den Tubus die mit destillirtem Wasser abgspülten Phosphorstangen ein (Fig. 37). Man setzt nun die Retorte in ein Sandbad, giesst den Rest Salpetersäure nach (die Retorte ist am besten nur bis $\frac{1}{3}$ gefüllt) und verbindet mit der Vorlage b (Fig. 38). Durch den Tubus führt man zweckmässig ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer ein, um die Temperatur derselben beobachten zu können.

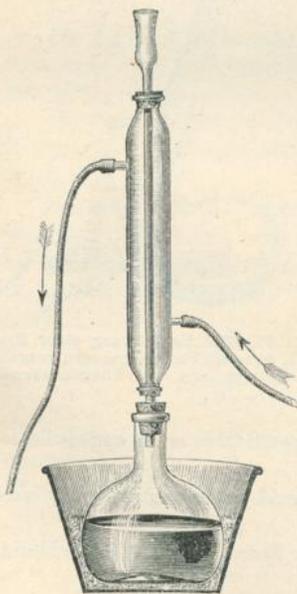


Fig. 39. Kolben mit Rückflusskühler im Sandbade.

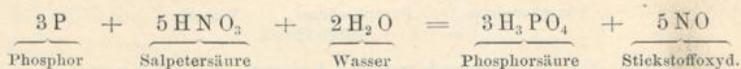
Man wärmt vorsichtig an und lässt die Temperatur anfangs nicht über 70° steigen, um eine zu stürmische Oxydation des Phosphors zu verhindern. Die Retorte und Vorlage füllen sich mit rothgelben Dämpfen, und es destillirt eine verdünnte Salpetersäure, welche Salpetrige Säure und Untersalpetersäure enthält, neben kleinen Mengen Phosphor. Ist etwa der fünfte Theil der in Anwendung genommenen Menge Salpetersäure übergegangen, so giesst man das Destillat durch den Tubus in die Retorte zurück und steigert nun die Hitze bis gegen 90° . Man wiederholt das Zurückgiessen des Destillats in die Retorte so oft, bis der Phosphor gelöst, wobei man langsam mit der Temperatur hinaufgehen kann (gegen 105°) und bis eine Probe auf Kaliumpermanganatlösung nicht mehr

entfärbend wirkt — ein Beweis der vollständigen Oxydation der als Zwischenkörper entstandenen phosphorigen Säure.

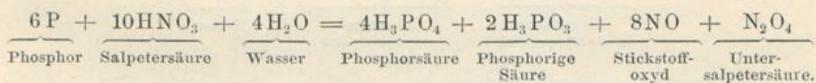
Man destillirt sodann den grössten Theil der Salpetersäure ab und verjagt die letzten Antheile in offener Porcellanschale.

Um das häufige Zurückgiessen des Destillates zu vermeiden, kann man zweckmässig die Oxydation in einem in ein Sandbad eingesetzten Kolben vornehmen, den man mit einem Rückflusskühler verbindet (Fig. 39). Die beim Erwärmen sich verflüchtigende Salpétrig-Salpetersäure wird durch den in der Richtung der Pfeile sich bewegenden Wasserstrom in der aufsteigenden Röhre verdichtet und fliesst in den Kolben zurück.

Bei Verwendung einer concentrirteren Salpetersäure, welche wegen der sodann allzu stürmisch verlaufenden Oxydation sich nicht empfiehlt, wird neben Stickstoffoxyd sogleich Phosphorsäure gebildet:



Wird eine schwächere Salpetersäure, wie oben, benutzt, so entsteht als Zwischenkörper bei der Oxydation Phosphorige Säure neben Phosphorsäure:

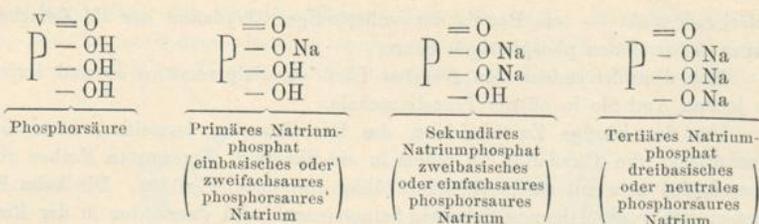


Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit bemerkt man zuweilen eine Schwärzung. Diese rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch die phosphorige Säure reducirt wurde und ist die Folge mangelnder Salpetersäure.

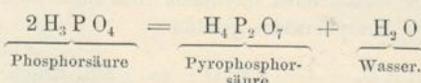
Um das stets vorhandene Arsen abzuscheiden, leitet man in die von Salpetersäure befreite und mit dem Fünffachen an destillirtem Wasser verdünnte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, lässt 1 bis 2 Tage an einem warmen Orte in verschlossener Flasche stehen, filtrirt und dampft auf das gewünschte specifische Gewicht ein.

Die reine wasserfreie Phosphorsäure krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 38,6°, welche an feuchter Luft zu einer farblosen sirupartigen Flüssigkeit zerfliessen. Die arzneilich verwendete Phosphorsäure soll das spec. Gew. 1,154 besitzen (= 25 Proc. H_3PO_4).

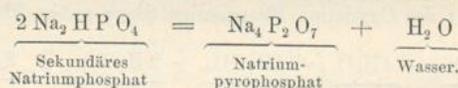
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure. Ihre Salze heissen Phosphate. Man unterscheidet zwischen primären, sekundären und tertiären Phosphaten, je nachdem ein, zwei oder sämtliche Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt sind:



Pyrophosphorsäure, Acidum pyrophosphoricum, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, entsteht beim Erhitzen von Phosphorsäure auf $210 - 300^\circ$ durch Wasseraustritt:

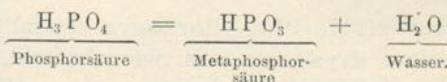


Die Salze der Pyrophosphorsäure heissen Pyrophosphate und bilden sich beim Glühen der sekundären Phosphate:



Die Pyrophosphorsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit oder eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse; bei mittlerer Temperatur verändert sich die Lösung nur wenig, beim Kochen geht sie unter Wasseraufnahme schnell in Phosphorsäure über. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch.

Metaphosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale, HPO_3 , entsteht beim Erhitzen der Phosphorsäure oder der Pyrophosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth:



Die reine Metaphosphorsäure bildet eine klebrige Masse, die an feuchter Luft zerfließt. Durch einen kleinen Gehalt an Kalk oder Magnesia lässt sie sich in eine glasige, eisähnliche Masse überführen, das Acidum phosphoricum glaciale des Handels. Sie ist einbasisch; ihre Salze heissen Metaphosphate.

Unterscheidung von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure.

Die löslichen Salze dieser Säuren lassen sich durch ihr Verhalten zu Silbernitratlösung in zwei Gruppen scheiden:

1. Die Salze der Phosphorsäure werden durch Silbernitratlösung gelb gefällt (tertiäres Silberphosphat),

2. die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure werden durch Silbernitratlösung weiss gefällt (neutrales Silberpyrophosphat, bez. Silbermetaphosphat).

Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure werden weiterhin durch ihr Verhalten gegenüber Eiweisslösung unterschieden. Letztere bringt Eiweiss schon in der Kälte zum Gerinnen, die Pyrophosphorsäure nicht.

Arsen.

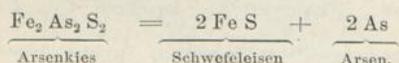
Arsenium. As = 75.

Drei- und fünfwerthig

Das Arsen war in einigen seiner Verbindungen schon im Alterthum bekannt, wurde jedoch als Element erst im 13. Jahrhundert von Albertus Magnus erkannt und 1694 von Schröder und 1733 von Brandt dargestellt.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur als Scherben- oder Näpfchenkobalt oder Fliegenstein, in Verbindung mit Sauerstoff als Arsenblüthe oder Arsenit (As_2O_3), mit Schwefel als Realgar, As_2S_2 , und Auripigment, As_2S_3 . Des weiteren kommt das Arsen vor in manchen eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien, so als Arsenkies oder Mispickel ($\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$), als Speisskobalt (CoAs_2), Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($\text{Co}_2\text{As}_2\text{S}_2$), Weissnickelerz (NiAs_2).

Gewinnung. Arsenkies wird für sich oder unter Zuschlag von Eisen in thönernen Röhren erhitzt und das sublimirende Arsen in Vorlagen aus Thon verdichtet:



Zur Gewinnung kleiner Mengen Arsen benutzt man die Arsenblüthe, welche beim Erhitzen unter Zuschlag von Kohle reducirt wird:



Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Arsen ist amorph und von schwarzer Farbe, das durch Sublimation gewonnene metallglänzend, stahlgrau und von blättrig-krystallinischem Gefüge. Letzteres ist unter dem Namen Cobaltum crystallisatum im

Handel. Das Arsen ist spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Bei Luftabschluss erhitzt, verdampft es ohne zu schmelzen; sein Dampf besitzt eine citronengelbe Farbe und knoblauchartigen Geruch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd):



Lufthaltiges Wasser bewirkt die gleiche Oxydation. Die in früherer Zeit als Fliegengift benutzte wässrige Abkochung des Scherbenkobalts (Fliegensteins) enthält daher kleine Mengen arseniger Säure.

In seinem chemischen Verhalten steht das Arsen dem Stickstoff und Phosphor nahe und wird im Anschluss an diese Elemente behandelt, wengleich manche Eigenschaften es in die Gruppe der Metalle verweisen.

Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 , wird beim Behandeln einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure in reiner Form erhalten:



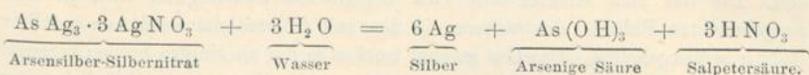
Arsenwasserstoff ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas, welches leicht entzündlich ist und mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser verbrennt:



Wird die Arsenwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran unverbranntes Arsen in metallisch glänzenden, braunen Flecken (Arsenflecken) an, indem nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen nicht. — Erhitzt man eine vom Arsenwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet gleichfalls eine Zerlegung des Arsenwasserstoffgases statt, indem sich das Arsen an den kälteren Theilen der Glasröhre als brauner, glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ansetzt, während Wasserstoff entweicht.

Tritt Arsenwasserstoff in eine concentrirte (50 procentige) Silbernitratlösung ein, so erzeugt er darin eine Ausscheidung von gelben

Krystallen, die aus Arsensilber-Silbernitrat ($\text{As Ag}_3 \cdot 3 \text{ Ag NO}_3$) bestehen. Auf Zusatz von viel Wasser wird diese Verbindung unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure zerlegt:



Leitet man Arsenwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung, so findet sogleich die Abscheidung metallischen Silbers statt.

Auf den genannten Reaktionen beruht der Nachweis des Arsens in Verbindungen. Man führt dasselbe in Arsenwasserstoff über, was am besten durch Behandeln von chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit dem betreffenden arsenhaltigen Körper geschieht. Der im Augenblick des Entstehens (in statu nascendi) auf die Arsenverbindungen reducirend einwirkende und Arsenwasserstoff bildende Wasserstoff wird im Marsh'schen Apparat auf jenen geprüft. Die Anordnung des Apparates erhellt aus Fig. 40.

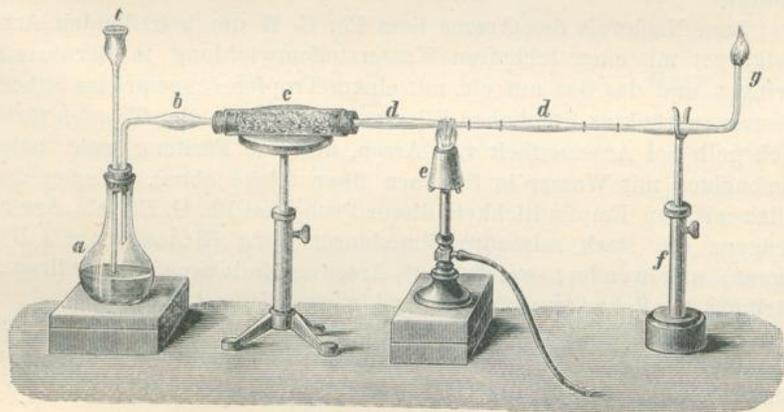


Fig. 40. Marsh'scher Apparat.

In den Kolben a bringt man dünne Stangen von reinem (arsenfreiem) Zink und übergießt dieselben mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Durch Hinzufügung eines Tropfens Platinchloridlösung wird die anfangs träge Wasserstoffentwicklung befördert. Nachdem man letztere einige Zeit hindurch hat vor sich gehen lassen, um sämtlichen Luftsauerstoff aus dem Apparat zu entfernen*), zündet man an dem aufwärts gebogenen Ende der Glasröhre g das Wasserstoff-

*) Man beachte hierbei die unter „Wasserstoff“ angegebenen Vorsichtsmaassregeln!

*) Schule der Pharmacie. II.

gas an und überzeugt sich durch ein in die Flamme gehaltenes kaltes Porcellanschälchen von der Abwesenheit des Arsens.

Hierauf giebt man durch die Trichterröhre t den mit etwas Wasser oder verdünnter Säure aufgeschwemmten Körper, welcher auf Arsen untersucht werden soll. Die das sich entwickelnde Gas begleitende Feuchtigkeit wird in dem ausgebauchten Rohr b, des weiteren in dem mit Chlorecalciumstückchen gefüllten Rohr c zurückgehalten. Das Gas gelangt trocken in das an einigen Stellen verengte Glasrohr d. Bei Anwesenheit von Arsen nimmt die Flamme eine bläulichweisse Färbung an. Man erwärmt gleichzeitig vor den verengten Stellen das Glasrohr mit einer Gas- oder Spirituslampe (man wählt zu dem Rohr d schwer schmelzbares Glas) und wird an den verengten Stellen bei Anwesenheit von Arsen einen Arsenspiegel nach kurzer Zeit beobachten.

Es ist hier zu bemerken, dass Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel geben. Zur Unterscheidung dient 1. die Farbe: Der Arsenspiegel besitzt eine braunschwarze Färbung und ist stark glänzend, während der Antimonspiegel matt und sammetartig schwarz erscheint. 2. Unterchlorigsaures Natrium: Während Arsenflecken von unterchlorigsaurem Natriumlösung sogleich gelöst werden, bleiben Antimonflecken unverändert.

Zum Nachweis des Arsens liess Ph. G. II die betreffenden Arsenkörper mit einer lebhaften Wasserstoffentwicklung in Berührung bringen und das Gas auf ein mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung getränktes Stückchen Fliesspapier wirken. Der Tropfen färbt sich gelb bei Anwesenheit von Arsen, und die Färbung geht beim Befeuchten mit Wasser in Schwarz über (siehe oben). Wegen der allzu grossen Empfindlichkeit dieser Probe hat Ph. G. III. als Arsenreagenz die stark salzsaure Zinnchlorürlösung (Bettendorf's Reagenz) angewendet, welche auf Arsenverbindungen unter Braunfärbung bis Schwärzung reducirend wirkt (siehe Arsensäure!).

Schwefelhaltige Arsenverbindungen lassen sich nicht aus saurer Lösung mit Wasserstoff reduciren, sondern aus alkalischer. Man benutzt hierzu die Einwirkung von Zink auf Kali- oder Natronlauge.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsenchlorür, Arsenrichlorid, AsCl_3 , bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Arsen, entsteht auch beim Erhitzen von Arsensäureanhydrid mit starker Salzsäure:



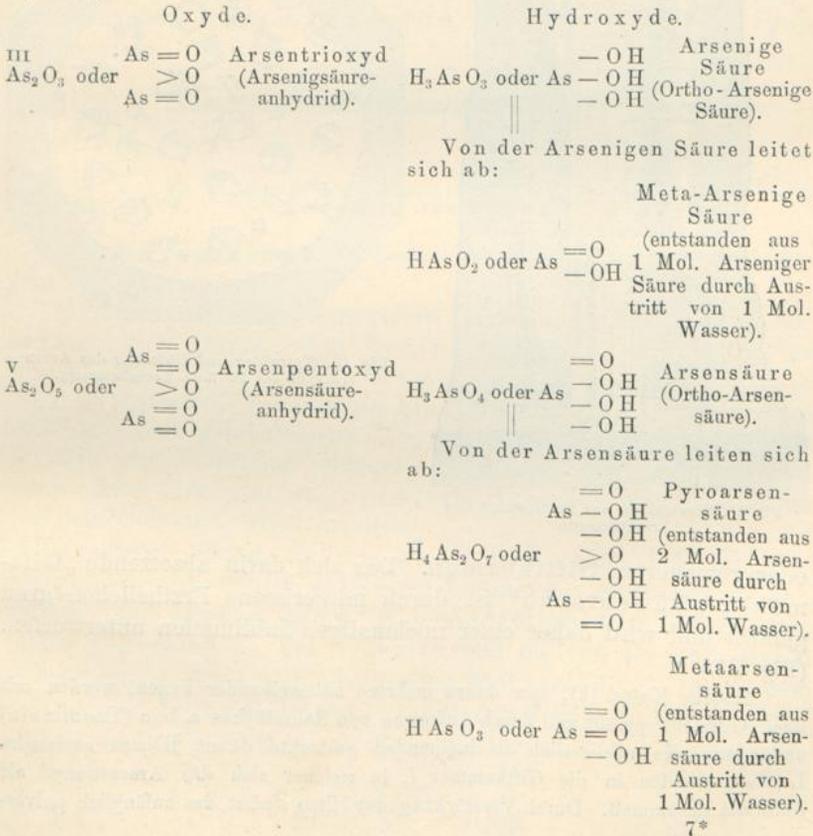
und bildet eine leicht flüchtige, sehr giftige, farblose, ölarartige Flüssigkeit.

Arsenbromür, Arsentribromid, $AsBr_3$, entsteht beim Eintragen von Arsen in Brom und bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, die gegen 25° schmelzen und bei 220° sieden.

Arsenjodür, Arsenijodid, Arsenium jodatum, AsJ_3 , wird erhalten, indem man gepulvertes Arsen und Jod in dem äquivalenten Verhältniss mischt, schmilzt und die erkaltete Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet einen glänzenden, orangerothenen, krystalinischen Körper, welcher sich in Wasser gut löst und medicinisch verwendet wird.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Das Arsen bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



Arsentrioxyd, Arsenigsäure-Anhydrid, Weisser Arsenik, Acidum arsenicosum, As_2O_3 , findet sich in der Natur als Arsenblüthe und bildet sich beim Verbrennen des Arsens an der Luft. Es wird im Grossen durch Rösten von Arsenkies oder arsenhaltigen Kobalt- oder Nickelerzen und Verdichten der neben Schwefeldioxyd sich bildenden Dämpfe in gemauerten Gängen, den Giftkanälen, gewonnen. Letztere liegen neben- oder übereinander in hölzernen

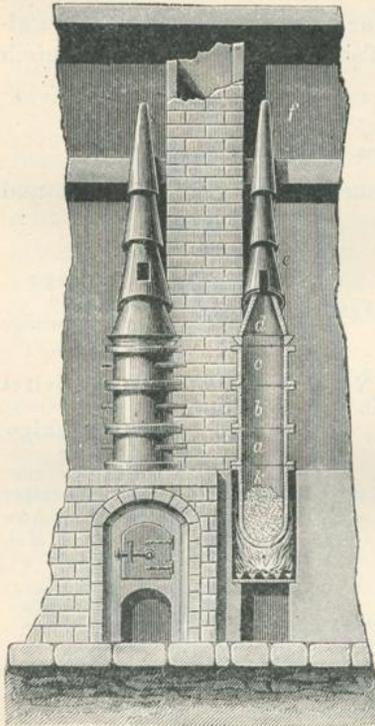


Fig. 41. Vorrichtung zur Sublimation des Arsentrioxyds.

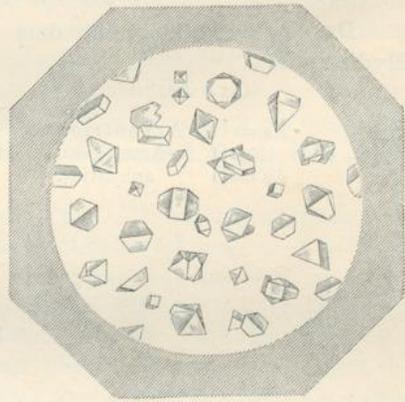


Fig. 42. Tetraëder und Oktaëder des Arsentrioxyds bei 200fach. Vergrösserung.

oder gemauerten Giftthürmen. Das sich darin absetzende „Giftmehl“, „Hüttenrauch“ ist durch mitgerissene Erztheilchen grau gefärbt und wird daher einer nochmaligen Sublimation unterworfen. (Fig. 41.)

Eiserne Kessel (k), von denen mehrere nebeneinander liegen, werden mit dem „Giftmehl“ gefüllt und durch Aufsetzen von Rohrstücken a, b, c (Trommeln) verlängert, die schliesslich in ineinander gesteckte dünne Röhren auslaufen. Letztere münden in die Giftkammer f, in welcher sich das Arsentrioxyd als Sublimat ansammelt. Durch Verstärkung der Hitze sintert das anfänglich pulver-

förmige Sublimat zu einem farblosen Glase zusammen, welches durch Einwirkung der Luft allmählich porcellanartig weiss wird und den weissen Arsenik des Handels bildet.

Das Arsentrioxyd ist amorph, durchsichtig und wird beim Aufbewahren allmählich krystallinisch und damit undurchsichtig und porcellanartig. In dieser Form trifft man es in der Regel im Handel an. Erhitzt man Arsentrioxyd vorsichtig in einer Probir-
röhre, so giebt es ein in glasglänzenden Oktaedern oder Tetraedern krystallisirendes Sublimat (Fig. 42).

Auf Kohle erhitzt, verflüchtigt es sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Von 15 Th. siedenden Wassers wird es langsam, von Salzsäure ziemlich leicht gelöst, desgleichen von kohlensauren und ätzenden Alkalien. Durch Kohle wird das Arsentrioxyd beim Erhitzen zu Arsen reducirt. Bringt man eine kleine Menge a in ein ausgezogenes Glasröhrchen (Fig. 43), schichtet darüber ein Stückchen Kohle b und erhitzt, so erhält man bei c einen Arsenspiegel.

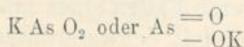


Fig 43. Erhitzen von Arsentrioxyd nebst Kohle in einem ausgezogenen Glasröhrchen.

Für den pharmaceutischen Bedarf wird das „Arsenigsäure-Anhydrid in Stücken“ bevorzugt.

Das Arsenigsäure-Anhydrid ist eines der stärksten anorganischen Gifte. Als Gegengift wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, mit welchem die arsenige Säure eine unlösliche Verbindung eingeht, gegeben. Ph. G. II liess zu dem Zweck schwefelsaure Eisenoxydlösung (Liq. ferri sulfurici oxydati) mit gebrannter Magnesia (Magnesia usta) versetzen und dieses unter dem Namen Antidotum Arsenici officinelle Mittel vor dem Gebrauch frisch bereiten.

Arsenige Säure, H_3AsO_3 , ist als solche nicht bekannt, vermuthlich aber in der wässerigen Lösung des Arsentrioxyps enthalten. Die arsenige Säure ist eine dreibasische Säure und bildet Neutralsalze, die Arsenite, und die von der einbasischen metaarsenigen Säure sich ableitenden Metaarsenite. Die in dem officinellen Liquor Kalii arsenicosi, der Fowler'schen Lösung, enthaltene Verbindung ist ein Kaliummetaarsenit und demnach der Formel:



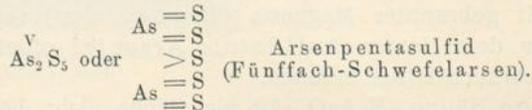
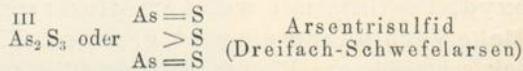
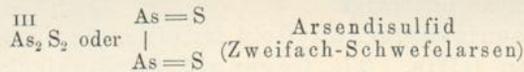
entsprechend zusammengesetzt. Ein aus der Lösung von Kupfersalzen mit Kalium- oder Natriumarsenit als schön grasgrüner Niederschlag gefälltes Kupferarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, fand früher unter dem Namen „Scheele'sches Grün“ als Malerfarbe Verwendung. Unter der Bezeichnung „Schweinfurter Grün“ wird eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsäurem Kupferoxyd verstanden.

Arsensäure. Bei der Oxydation von Arsenitrioxyd mit Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und schwachem Glühen wird in Form einer weissen, leicht wasserlöslichen Krystallmasse Arsenpentoxyd, As_2O_5 erhalten. In Wasser löst sich dasselbe zu H_3AsO_4 , Arsensäure, deren Salze Arseniate, heissen.

Als Reaktion auf arsenige Säure und Arsensäure benutzt das Deutsche Arzneibuch das Verhalten der Körper gegen Zinnchlorürlösung (Liquor Stanni chlorati Ph. G. III.). Diese mit dem Namen Bettendorf's Reagenz bezeichnete Flüssigkeit wirkt reducierend auf die Arsenverbindungen ein, indem sich Arsen abscheidet — bei grösseren Mengen als brauner Niederschlag, bei Anwesenheit nur kleiner Mengen entsteht eine braune Färbung der Flüssigkeit.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

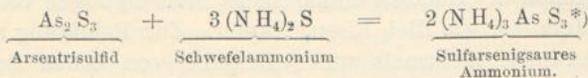
Es sind drei Schwefelarsenverbindungen bekannt:



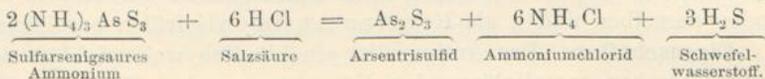
Arsendisulfid, As_2S_2 , ist das unter dem Namen Realgar in der Natur vorkommende Mineral, welches in rubinrothen, monoklinen Prismen krystallisirt. Es findet, mit Aetzkalk vermischt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle Verwendung.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , kommt in der Natur in glänzenden, goldgelben Krystallen vor und führt die Namen Auripigment, Operment, Rauschgelb. Durch Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsenitrioxyd mit Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet

es ein citronengelbes Pulver, welches von Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen leicht gelöst wird:



Auf Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt das Arsentrisulfid aus:



Das Arsentrisulfid wird im frischgefällten Zustand auch von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Salzsäure verändert selbst beim Kochen das Arsentrisulfid nicht. Durch Salpetersäure, Bromwasser und andere Oxydationsmittel wird es in Arsensäure übergeführt.

Antimon.

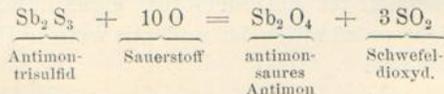
Stibium. Sb = 120.

Drei- und fünfwerthig.

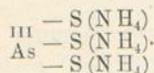
Das Element Antimon und mehrere seiner Verbindungen wurden zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich vor als Grauspiessglanzerz, $\text{Sb}_2 \text{S}_3$, und als Weissspiessglanzerz, $\text{Sb}_2 \text{O}_3$.

Gewinnung. Man schmilzt Grauspiessglanzerz entweder mit Eisen zusammen und befreit jenes somit vom Schwefel, oder man röstet das Erz, wobei der Schwefel in Schwefeldioxyd übergeführt wird, während das Antimon sich in Antimonoxyd und weiterhin in antimonsaures Antimon, $\text{Sb}_2 \text{O}_4$, sog. Spiessglanzäsche, verwandelt:



*) Die Konstitution dieser Verbindung lässt sich durch folgendes Bild veranschaulichen:



Die Spiessglanzasche wird durch Schmelzen mit Kohle und Natriumcarbonat zu Antimon reducirt.

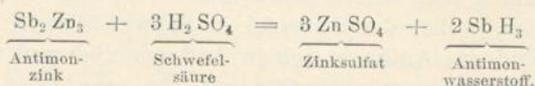
Das Antimon des Handels enthält meist Beimengungen von Arsen, sowie von Metallen, wie Blei, Eisen, Kupfer. Zur Reinigung schmilzt man das Antimon mehrmals unter Beigabe von etwas Schwefelantimon und schliesslich unter Zuschlag von Soda und Salpeter, wodurch die Verunreinigungen grösstentheils in die Schlacke übergehen, während sich das reine Antimon nach dem Erkalten des Tiegels am Boden desselben findet, als *Regulus Antimonii* früher bezeichnet.

Eigenschaften. Das Antimon ist ein bläulich weisser, blätterigkrystallinischer, metallglänzender Körper vom spec. Gew. 6,7. Es schmilzt bei 430° und krystallisirt beim Erkalten im Rhomboëdern. Es ist sehr spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Trockenes Chlorgas, über gepulvertes Antimon geleitet, bewirkt unter Feuererscheinung die Bildung von Chlorantimon.

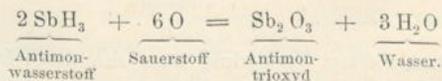
An trockener Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; nahe dem Schmelzen an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , welches sich in Form eines weissen Rauches verflüchtigt und theilweise in Krystallen die erkaltende Metallkugel umgiebt. Bei Luftabschluss bis zur Weissgluth erhitzt, destillirt das Antimon. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen dasselbe nicht an, Königswasser löst es leicht zur Chlorür.

Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , bildet sich in entsprechender Weise wie der Arsenwasserstoff, indem man eine Legirung von Antimon und Zink mit verdünnten Säuren behandelt:



Antimonwasserstoff ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches leicht entzündlich ist und mit weisser Flamme zu Antimontrioxyd verbrennt:



Wird die Antimonwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran

unverbranntes Antimon in schwarzen Flecken (vergl. Arsen!) ab. Nur der Wasserstoff verbrennt, das Antimon nicht.

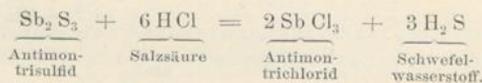
Erhitzt man eine von Antimonwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet eine Zerlegung des Antimonwasserstoffgases statt, indem sich das Antimon an den kälteren Theilen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) ansetzt (vergl. Arsen!).

Zur Unterscheidung dieser dem Arsen sehr ähnlichen Antimonflecken, bez. „Spiegel“ von jenem behandelt man mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, worin das Arsen löslich ist, das Antimon nicht. Ferner besteht ein Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff in Folgendem: Leitet man Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung, so bildet sich ein schwarzer, aus Antimonsilber, Sb Ag_3 , bestehender Niederschlag, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit kein Antimon enthält. Arsenwasserstoff bewirkt, wie wir gesehen haben, in verdünnter Silbernitratlösung eine Abscheidung von metallischem Silber, während das Filtrat arsenige Säure enthält.

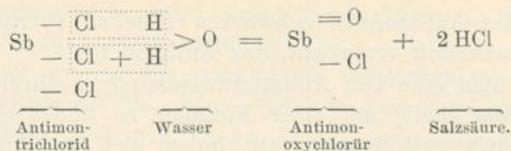
Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Von den beiden Verbindungen des Antimons mit dem Chlor, Sb Cl_3 und Sb Cl_5 , (Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid), ist die erstere die pharmaceutisch wichtigere.

Das Antimontrichlorid, Antimonchlorür, Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii, Sb Cl_3 , wird dargestellt durch Behandeln des gepulverten natürlichen Antimontrisulfids (Grauspiessglanzerz) mit warmer starker Salzsäure:



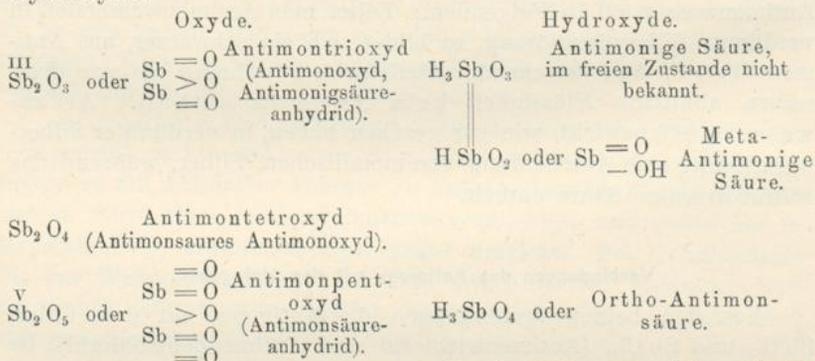
Man dampft die erhaltene Lösung nach der Filtration bis zur gewünschten Stärke ein oder erwärmt sie so lange, bis keine Salzsäure- und Wasserdämpfe mehr entweichen und destillirt den Rückstand. Man erhält so eine weiche, weisse, stark ätzend wirkende Masse, die sogenannte Antimonbutter. Dieselbe löst sich in Salzsäure unverändert auf; setzt man viel Wasser hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein weisses, im Wesentlichen aus Antimonoxychlorür, Sb O Cl , (Algarottpulver) bestehendes Pulver liefert:



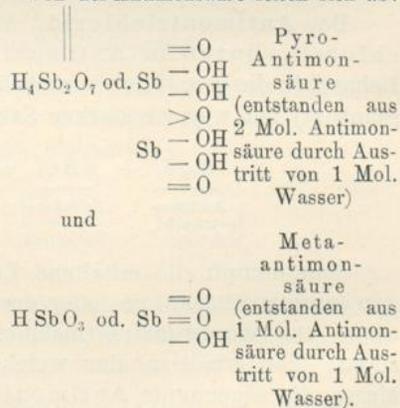
Antimonpentachlorid, SbCl_5 , entsteht beim Erhitzen von Antimon in überschüssigem Chlorgas und ist eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

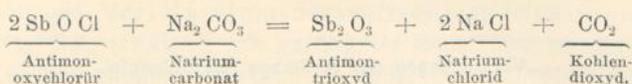
Das Antimon bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



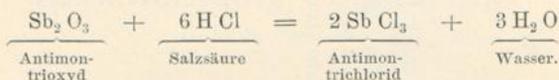
Von der Antimonsäure leiten sich ab:



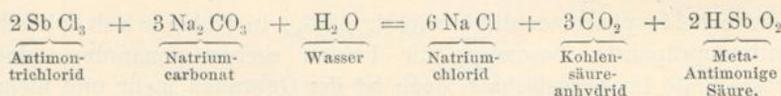
Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, Sb_2O_3 , entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft oder beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure. Man kann es in reinem Zustande erhalten, indem man Antimonoxychlorür (Algarotpulver) mit einer Lösung von Natriumcarbonat kocht und sodann mit Wasser auswäscht:



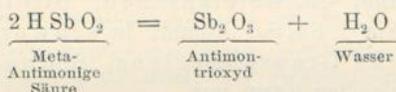
Das Antimontrioxyd bildet ein weisses Pulver, welches sich mit Säuren leicht zu Salzen vereinigt:



Fällt man Antimontrichlorid in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung, so bildet sich Meta-Antimonige Säure:

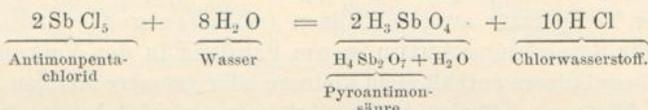


welche beim Kochen unter Wasserverlust in Antimontrioxyd sich verwandelt:



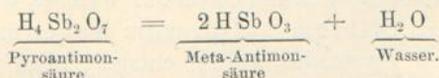
Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, $\text{Sb}_2 \text{ O}_5$, wird beim Erhitzen der Pyroantimonsäure oder Meta-Antimonsäure auf 275° erhalten und bildet ein gelbliches Pulver, welches bei starkem Glühen Sauerstoff verliert und in Antimontetroxyd, $\text{Sb}_2 \text{ O}_4$, übergeht.

Pyroantimonsäure, $\text{H}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$, entsteht bei der Behandlung von Antimonpentachlorid mit Wasser*) und Trocknen des Niederschlages bei 100° :



Das Kaliumsalz der Pyroantimonsäure hat die Formel $\text{H}_2 \text{ K}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$ und ist ein Reagenz auf Natriumverbindungen; es bildet damit einen weissen Niederschlag $\text{H}_2 \text{ Na}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$.

Erhitzt man Pyroantimonsäure bis 200° , so geht sie unter Wasserverlust in Meta-Antimonsäure über:

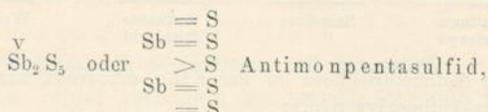
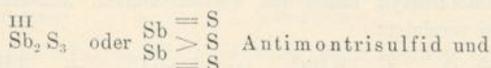


Das Kaliumsalz der Meta-Antimonsäure ist das Kalium stibicum früherer Pharmakopöen, welches von Basilius Valentinus unter dem Namen Antimonium diaphoreticum medicinisch gebraucht wurde.

*) Die anfangs gebildete Antimonsäure, $\text{H}_3 \text{ Sb O}_4$, verliert schnell Wasser, welches schon bei 100° so weit entweicht, dass Pyroantimonsäure erhalten wird.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel bekannt:



welche beide pharmaceutisch wichtig sind. In früherer Zeit spielten Antimonpräparate, besonders die beiden soeben genannten, eine grosse Rolle im Arzneischatz, doch ist der Gebrauch mehr und mehr zurückgegangen.

Antimontrisulfid, Schwefelantimon, Stibium sulfuratum (erudum, nigrum), Sb_2S_3 , kommt in schwarzer, krystallinischer Form (als Grauspiessglanz, Schwefelspiessglanz) und in rother, amorpher Form vor.

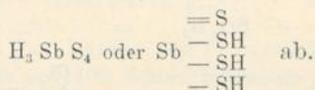
Das in Ungarn (Rosenau), Böhmen, am Harz, in Japan u. s. w. in metallglänzenden, bleigrauen, strahlig-krystallinischen Massen oder in langen, säulenförmigen Krystallen vorkommende Grauspiessglanzerz ist ein spröder, daher leicht zu pulverisirender, schmelzbarer Körper. Um das Schwefelantimon von groben Verunreinigungen (anderen Mineralien, Quarz u. s. w.) zu befreien, wird dasselbe bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen (ausgesaigert) und kommt unter der Bezeichnung Antimonium crudum in den Verkehr. Das Grauspiessglanzerz enthält stets kleinere oder grössere Mengen Arsen. Um es davon zu befreien, verwandelt man es zunächst in ein feines Pulver, schlämmt dieses und digerirt es mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mit verdünntem Salmiakgeist, welcher das Schwefelarsen löst. Das solcherart gereinigte Schwefelantimon führt den Namen Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Das rothe, amorphe Schwefelantimon, welches als oxydfreier Mineralkermes, Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico arzneilich verwendet wurde, entsteht beim plötzlichen Abkühlen des geschmolzenen schwarzen Schwefelantimons und wird dargestellt durch Fällen einer Lösung des letzteren in Schwefelammon oder in Kalilauge mit Salzsäure.

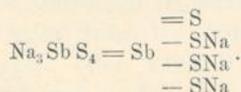
Antimonpentasulfid, Fünffachschwefelantimon, Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum, Sb_2S_5 , wird durch Zerlegung eines Sulfantimoniats mit einer

Säure, zumeist des Natriumsulfantimoniats (Schlippe'sches Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die Sulfantimoniate enthalten an Stelle des Sauerstoffs der Antimoniate Schwefel. Sie leiten sich von der im freien Zustand nicht bekannten Ortho-Sulfantimonsäure

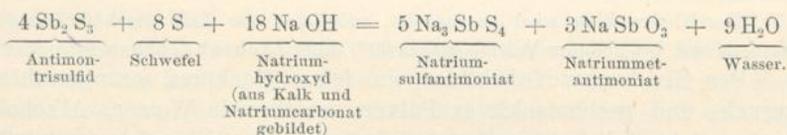


Das Natriumsalz der Sulfantimonsäure besitzt demnach folgende Konstitution:

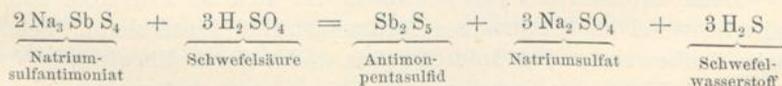


Zur Darstellung des Natriumsulfantimoniats löst man 26 Th. Aetzkalk, rührt mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt mit einer Lösung von 70 Th. Natriumcarbonat in 280 Th. Wasser. In das einige Zeit lang gekochte Gemisch trägt man 36 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefel ein, kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die graue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, seiht dieselbe durch und kocht den Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Neben Natriumsulfantimoniat erhält man hierbei auch Natriummetantimoniat, welches ungelöst zurückbleibt:



Zur Fällung des Goldschwefels löst man 26 Th. des frisch bereiteten, mit 9 Mol. Wasser krystallisirenden Natriumsulfantimoniats (Schlippe'schen Salzes) in 100 Th. kalten destillirten Wassers, verdünnt nach der Filtration auf 500 Th. und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure und 200 Th. Wasser ein. Die Einwirkung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



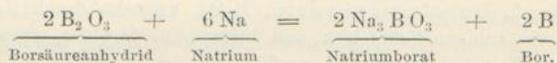
Bor.**Boron.** B = 11.

Dreiwertbig.

Davy in England und Gay-Lussac und Thénard in Frankreich schieden 1808 aus der damals bereits seit 100 Jahren bekannten Borsäure das Bor ab. Wöhler und Deville stellten es Mitte der fünfziger Jahre krystallisirt dar.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur vor als Borsäure und in Form von Salzen derselben (Boraten). Die in fester Form sich findende Borsäure heisst Sassolin. Unter den borsäuren Salzen sind besonders der Borax oder Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$), der Boracit, ein Magnesiumborat, und der Borocalcit oder Datolith (Calciumborat) zu nennen.

Gewinnung. Glüht man Borsäureanhydrid mit Natrium, so erhält man das Bor in amorphem Zustande:

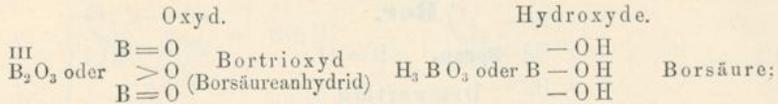


Verwendet man an Stelle des Natriums Aluminium, so löst sich das abgeschiedene Bor anfangs in dem überschüssigen geschmolzenen Aluminium auf und schießt beim Erkalten in glänzenden Krystallen heraus. Dieselben sind jedoch durch einen Gehalt an Aluminium und Kohlenstoff verunreinigt. Man kann amorphes Bor auch durch Glühen eines innigen Gemisches von Borsäure oder Borax mit Magnesiumpulver, Auswaschen des Glührückstandes mit Wasser und nach folgend mit Salzsäure gewinnen.

Eigenschaften. Das amorphe Bor bildet ein abfärbendes, kastanienbraunes Pulver vom spec. Gew. 2,45, welches, an der Luft erhitzt, zu Borsäureanhydrid verbrennt. Das krystallisirte Bor bildet in völlig reinem Zustande farblose, quadratische Prismen, welche nahezu die Härte, den Glanz und das Lichtbrechungsvermögen des Diamanten besitzen und daher auch wohl Bordinanten genannt werden. Beim Glühen an der Luft ist das krystallisirte Bor beständig.

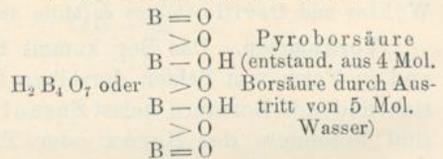
Schmilzt man dasselbe mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wird es, gleichwie das amorphe Bor, unter Wasserstoffentwicklung in borsäures Salz übergeführt.

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

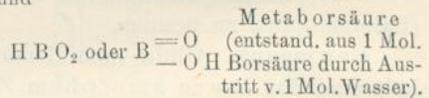


||

Von der Borsäure leiten sich ab:



und



Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3 , entsteht durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen und bildet eine farblose, glasartig durchsichtige Masse. Erst bei Weissgluth verflüchtigt sich dieselbe; sie vermag die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben.

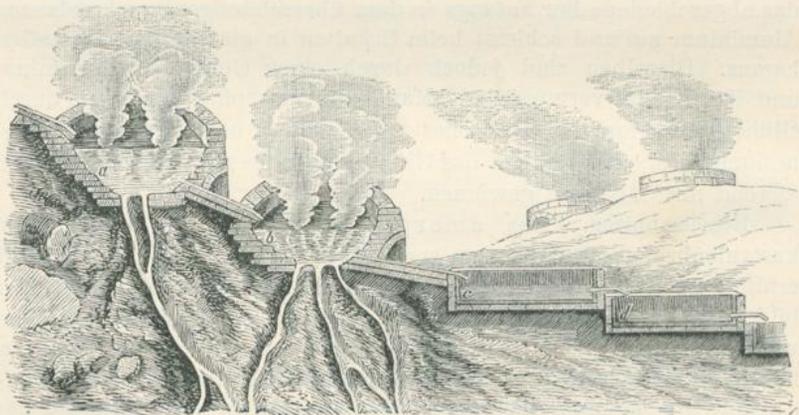


Fig. 44. Gemauerte Wasserbehälter zum Lösen der Borsäuredämpfe.

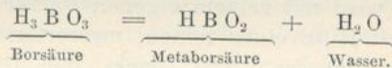
Borsäure, Acidum boricum, Acidum boracicum, H_3BO_3 , wird aus den in den vulkanischen Gegenden Toscanas der Erde entströmenden, Borsäure führenden Dämpfen (Soffioni, Fumarolen) gewonnen, welche in kleine natürliche Teiche (Lagoni) oder in mit Wasser gefüllte gemauerte Bassins geleitet werden (Fig. 44).

Das gegen 2 Proc. Borsäure enthaltende Wasser wird in langen, flachen Bleipfannen, welche durch die Soffioni erwärmt werden, concentrirt, bis die Borsäure anfängt auszukrystallisiren.

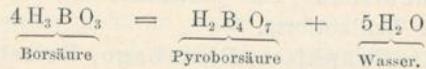
Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer heissen concentrirten Lösung von Borax (Natrium-pyrobordat) mit Salpetersäure erhält man die Borsäure in grossen, farblosen, glänzenden Schuppen. Die Krystalle fühlen sich zwischen den Fingern gerieben fettig an, sie lösen sich in 25 Th. kalten, in 3 Th. heissen Wassers und in 15 Th. Weingeist. Die wässrige Lösung, mit Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier beim Eintrocknen braunroth; beim Besprengen mit Salmiakgeist geht die Färbung in blauschwarz über.

Die Borsäure verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen; es kann daher ihre wässrige Lösung ohne Verlust nicht eingedampft werden.

Die weingeistige Lösung der Borsäure brennt mit grün-gesäumter Flamme; ebenso ist die Gas- oder Weingeistflamme aller flüchtigen Borverbindungen mit grünem Saum umgeben. Erhitzt man Borsäure auf 100°, so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und es entsteht Metaborsäure:



Beim Erhitzen auf 140–150° erleidet die Borsäure einen weiteren Wasserverlust, und es entsteht Pyroborsäure oder Tetrabor-säure:



Borax ist das Natriumsalz der Pyroborsäure und entspricht der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Vierwerthig.

Lavoisier erkannte 1788 den Kohlenstoff als eigenthümliches Element und wies nach, dass die Kohlensäure eine Verbindung desselben mit Sauerstoff ist. Auch wurde von Lavoisier der Diamant, welcher beim Verbrennen Kohlensäure liefert, als reiner Kohlenstoff erkannt.

Vorkommen und Eigenschaften. Der Kohlenstoff kommt in drei verschiedenen Formen in der Natur vor: als Diamant, als Graphit und als amorpher Kohlenstoff oder Kohle.

Schule der Pharmacie. II.

Der Diamant, der werthvollste aller Edelsteine, findet sich in Vorderindien, auf Borneo und Sumatra, in Südafrika, am Ural, in Kalifornien u. s. w., meist in einer eigenartigen Alluvialschicht, den sog. Diamantseifen, auch lose im Sande, seltener in Gesteinen. Er krystallisirt im regulären System und zeigt gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten. Ein starkes Lichtbrechungsvermögen, einen eigenthümlichen Glanz verbindet er mit der grössten Härte. Sein spec. Gewicht beträgt 3,5. Er ist in reinem Zustande farblos, oft durch geringe Beimengungen roth, gelb, grün, blau, selbst schwarz gefärbt. Es giebt auch Diamanten mit gefärbten Punkten oder Flecken in farbloser Hauptmasse. Nach dem Grad der Farblosigkeit und Durchsichtigkeit wird das „Wasser“ bestimmt, während man das durch das hohe Lichtbrechungsvermögen hervorgerufene prächtige Farbenspiel das „Feuer“ des Diamanten nennt.

Trotz seiner grossen Härte besitzt er nur geringe Festigkeit; er ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Er leitet die Wärme schlecht und ist ein Nichtleiter der Elektrizität. An der Luft oder im Sauerstoff stark erhitzt, verbrennt er unter grosser Lichtentwicklung zu Kohlendioxyd.

Der Diamant wird mit seinem eigenen Pulver geschliffen, nachdem er vorher mit Hilfe eines feinen, messerförmigen Meissels gespalten („geschnitten“) ist. Die Kunst der Diamantschneiderei, welche besonders in Amsterdam eine hohe Ausbildung erfahren hat, bezweckt die Beseitigung fehlerhafter Stellen und die Herstellung von Flächen (Facetten). Die geschätzteste Form der Schmuckdiamanten ist die Brillantform. —

Der Graphit, Graphites, Plumbago, Reissblei, ist auf den Lagern des Urgebirges, dem Granit und Gneiss, in der Natur häufig anzutreffen. Sein Hauptvorkommen ist in Deutschland bei Passau, ferner in Böhmen, Mähren, auf Grönland, in Kalifornien, in Sibirien, auf Ceylon u. s. w. Er bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende Massen, welche das spec. Gewicht 1,84—2,25 haben, eine weiche Beschaffenheit besitzen und stark abfärben (daher seine Anwendung als Füllmasse der Bleistifte). Graphit leitet die Wärme und die Elektrizität gut und wird wegen der letzteren Eigenschaft in der Galvanoplastik angewendet. Da Graphit hohe Hitzgrade auszuhalten vermag, formt man auch Schmelztiegel (Graphittiegel, Passauer Tiegel) daraus.

In Form hexagonaler Tafeln wird der Graphit künstlich gewonnen durch Auflösen von amorphem Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und langsames Erkaltenlassen desselben. —

Amorpher Kohlenstoff oder Kohle findet sich in der Natur

als Zersetzungsstoff organischer Körper. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit sind solche, hinsichtlich ihrer Bildung verschiedenen Zeitabschnitten angehörende Vorkommnisse. Von diesen entsteht der **Torf** noch heutzutage durch Zersetzung der sog. Torfmoose (Sphagnum-Arten).

Die **Braunkohlen** sind zufolge der allmählichen Verkohlung versunkener Wälder gebildet worden. Der Bau des durch Vermoderung veränderten Holzes lässt sich häufig noch gut erkennen und deutet darauf hin, dass dasselbe hauptsächlich von Pflanzen der Familien der Coniferen und Palmen abstammt, doch haben auch Laubhölzer zur Entstehung der Braunkohlen beigetragen.

Je nach dem Grade der vorgeschrittenen Verkohlung und nach ihrem Aussehen unterscheidet man mehrere Arten, von denen die jüngste Bildung von faseriger Beschaffenheit ist und wegen ihres dem Holze ähnlichen Aussehens den Namen Lignit führt, während die zweifellos älteste Bildung, die Pechbraunkohle oder Glanzkohle, Gagat heisst.

Der Torf enthält 50—60 Proc. Kohlenstoff; in den Braunkohlen schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 60 und 75 Proc. Die Braunkohlen werden nur zum kleineren Theil als Heizmaterial verwendet; der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie eine Reihe der werthvollsten Stoffe (Paraffin, Solaröl, Photogen, Kreosot, Grude). Pulverige und erdige Braunkohle wird, zuweilen unter Zusätzen von Theer, in besonderen Pressvorrichtungen zu Briquettes verarbeitet.

Die **Steinkohlen** gehören einer noch viel älteren Zeit als die Braunkohlen an und sind durch die verkohlende Zersetzung von Pflanzen gebildet worden, welche der Klasse der Baumfarne entstammen. Die mächtigen Stämme sind vielfach übereinander geschichtet und durch eigenen Druck, sowie durch andere Naturkräfte zusammengepresst worden, so dass nach der vor sich gegangenen Verkohlung von dem Bau des Holzes nur noch wenig zu erkennen ist. Die Steinkohlen besitzen eine schwarze, zumeist glänzend-schwarze Farbe und lassen sich leicht in kleinere Stücke mit eckigen scharfen Kanten zerschlagen. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt 75—90 Proc. Sie finden sich oft in grossen Ablagerungen (in Schichten Steinkohlenflötze genannt) in Deutschland (Oberschlesien, Zwickau, Oelsnitz, Ruhr- und Saargegend), Oesterreich, Belgien, Frankreich, und besonders England (Newcastle, Leeds, Manchester, Sheffield) und Russland (Donezgebiet).

Der Hauptmenge nach wird die Steinkohle zu Heizzwecken verwendet. Der gewaltige Aufschwung, den die Industrie im Laufe

dieses Jahrhunderts genommen hat, ist in erster Linie auf die allgemeinere Verwendung der Steinkohle als Heizstoff für die Dampfkessel zurückzuführen. Ausserdem dient dieselbe zur Bereitung von Leuchtgas und liefert im Gefolge hiervon eine Reihe werthvoller Nebenstoffe, von denen der Steinkohlentheer der Ausgangskörper für eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, insbesondere der Farbstoffbasen und der Karbolsäure, des weiteren das Gas- oder Ammoniakwasser der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniumsalsze bilden. In den Destillirgefässen, in welchen die Steinkohlen zwecks Gewinnung der genannten Körper der trockenen Destillation unterworfen werden, hinterbleibt schliesslich eine schwammige Kohle, der Coaks, welcher als Brennstoff Verwendung findet.

Die älteste fossile Kohle ist der Anthracit mit einem Gehalt von gegen 95 Proc. Kohlenstoff. Die glänzenden schwarzen Massen haben einen muscheligen Bruch.

Der auf künstlichem Wege durch Verkohlung hergestellte Kohlenstoff führt je nach seiner Herkunft verschiedene Namen. So unterscheidet man zwischen Holzkohle, die durch Aufschieben von Holzstücken und langsames Verschwelen in mit Erde bedeckten Haufen, den Meilern, hergestellt wird, zwischen Russ (durch unvollständige Verbrennung von Kienholz, Theer, die feineren Sorten durch Verbrennung von Naphtalin, Kampher, Sesamöl und sonstigen Oelen erhalten) und Thierkohle. Letztere wird durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen (Blutkohle und Knochenkohle) bereitet.

Die poröse Kohle hat die Eigenschaft, Gase in sehr reichlicher Menge in sich aufzunehmen (zu absorbiren) und beim Erhitzen wieder abzugeben. Hierzu ist sowohl die Holzkohle wie auch ganz besonders die Knochenkohle befähigt. Die letztere, wie überhaupt Thierkohle, vermag ferner organische Riech- und Farbstoffe, Alkaloide und Glykoside aus Lösungen zu binden, dieselben also geruch- oder farblos zu machen oder zu entbittern. Die Anwendung der Thierkohle zum Entfärben von Flüssigkeiten (in den Zuckerfabriken), zur Verbesserung des Trinkwassers (Kohlefilter), zum Haltbarmachen des Fleisches u. s. w. ist daher eine sehr weitgehende.

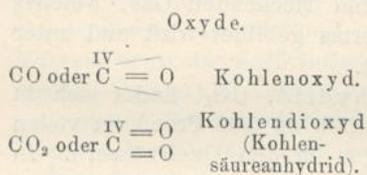
An der Luft erhitzt, verbrennt die Kohle unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid). Da sie bei Glühhitze vielen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen vermag, so dient sie als wichtiges Reduktionsmittel bei der Gewinnung der Metalle.

Die Verbindungen, welche der Kohlenstoff besonders mit den Elementen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff eingeht, erreichen eine so ungeheure Ausdehnung, dass sie in einem besonderen Rahmen behandelt zu werden pflegen. Man bezeichnet diesen Theil der Chemie als „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ oder „Organische Chemie“.

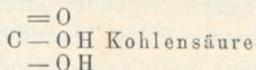
In dem „anorganischen Theil“ werden daher nur einige wenige Verbindungen des Kohlenstoffs betrachtet, deren Kenntniss zum Verständniss einer Anzahl Vorgänge in dem Gebiete der anorganischen Chemie nothwendig erscheint. Es sind dies die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff und Schwefel.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde:



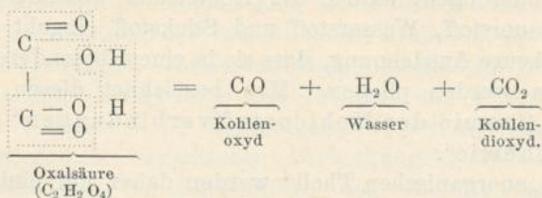
Das Hydrat des Kohlendioxyds ist im freien Zustande nicht bekannt. Es leiten sich jedoch von dem hypothetischen Ausdruck



zwei Reihen von Salzen ab, je nachdem ein oder beide Hydroxylwasserstoffatome durch Metallatome ersetzt sind. In ersterem Falle entstehen die sauren kohlen-sauren Salze (Bicarbonat), in letzterem Falle die Neutralsalze.

Kohlenoxyd, CO, bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei mangelndem Luftzutritt. So entsteht durch zu frühzeitiges Schliessen der Ofenklappe in den mit Kohlen geheizten Oefen als Verbrennungsprodukt Kohlenoxyd, das wegen seiner grossen Giftigkeit selbst in kleiner Menge eingeathmet das Leben gefährdet. Es bildet mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung (Kohlenoxyd-Hämoglobin).

In reinem Zustande erhält man Kohlenoxyd beim Erwärmen von Oxalsäure mit Schwefelsäure:



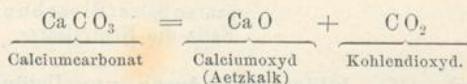
Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend auf die Oxalsäure ein und zerlegt dieselbe in der angedeuteten Weise. Man leitet das Gas durch Kalilauge, um das nebenher gebildete Kohlendioxyd zu binden, und fängt das Kohlenoxyd über Wasser auf.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, welches angezündet mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt. Mit Chlor vereinigt es sich unter Einfluss des Sonnenlichtes zu Kohlenoxychlorid, COCl₂, jenem erstickend riechenden Gas, welches auch bei der Zersetzung des Chloroforms gebildet wird und unter dem Namen Phosgengas bekannt ist.

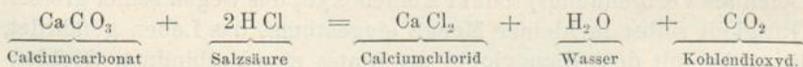
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO₂, findet sich in der atmosphärischen Luft (durchschnittlich zu 0,04 Proc.), in vielen Mineralwässern und in kleinen Mengen in den Quellwässern. In vulkanischen Gegenden entströmt es gasförmig der Erde. In Form kohlensaurer Salze, besonders als Calciumcarbonat (Kreide, Marmor, Kalkstein) und Magnesiumcarbonat (Magnesit) bildet es mächtige Lager auf der Erde.

Man gewinnt das Kohlendioxyd, indem man

1. Calciumcarbonat (Kalkstein) glüht:



2. Calciumcarbonat oder andere Carbonate mit verdünnter Mineralsäure (Salzsäure) zersetzt:



Das Kohlendioxyd entweicht hierbei unter heftigem Aufbrausen. Zur Gewinnung im Grossen glüht man Coaks in einem Luftstrom.

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses, etwas stechend riechendes, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spec. Gew. 1,524 (Luft = 1). Zufolge seiner specifischen Schwere schichtet sich das Gas beim Ausströmen in die Luft zunächst unter dieselbe.

Unter starkem Druck (36 Atmosphären bei 0° oder 50—60 Atmosphären bei mittlerer Temperatur) lässt es sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die in Stahlcylinder eingeschlossen unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ einen wichtigen Handelsartikel bildet.

Lässt man das verflüssigte Kohlendioxyd an der Luft verdunsten, so erzeugt es eine Kälte von gegen — 80° und wird dabei selbst in eine lockere, schneeartige, bei — 57° wieder schmelzende Masse umgewandelt.

Das Kohlendioxyd ist, da es bereits selbst das Erzeugniss einer vollständigen Verbrennung ist, nicht brennbar und unterhält ebenso wenig das Brennen anderer Körper. Lebende Wesen ersticken darin. Schon 1—2 Procent Kohlendioxyd der atmosphärischen Luft beigemischt, machen dieselbe zum Athmen ungeeignet. Die von vielen Menschen angefüllten Räume (Schulzimmer, Versammlungsräume, Gastwirthschaften) müssen daher gut gelüftet werden, um eine grössere Ansammlung von Kohlendioxyd zu verhüten. Von Wasser wird das Kohlendioxyd in erheblicher Menge gelöst; bei 0° werden gegen 1,75 Raumtheile, bei 15° ein gleicher Raumtheil aufgenommen. Bei vermehrtem Druck nimmt das Lösungsvermögen des Wassers für Kohlendioxyd in der Weise zu, dass bei 2, 3, 4 Atmosphären Druck nahezu 2, 3, 4 Raumtheile an Gas gelöst werden. Hebt man den Druck auf, so entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen. Hierauf beruht das Moussiren von Selters- und Sodawasser, des Champagners, Bieres und anderer kohlenensäurehaltigen Getränke.

Erhitzt man eine kohlenensäurehaltige Flüssigkeit, so wird die Gesamtmenge des gelösten Kohlendioxyds ausgetrieben.

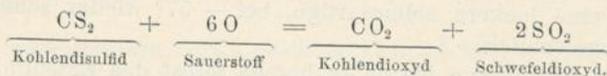
Zur Erkennung des Gases benutzt man sein Verhalten gegen Kalk- oder Barytwasser, in welchem es die Bildung unlöslicher kohlenaurer Salze (Calcium- oder Baryumcarbonat) bewirkt und deshalb in den betreffenden Lösungen eine Trübung hervorruft. Ein an einem Glasstab hängender Tropfen Kalkwasser wird in einer Kohlenäureatmosphäre bald undurchsichtig.

Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

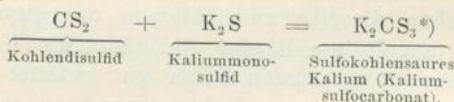
Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, Alcohol Sulfuris, CS_2 oder $C \begin{smallmatrix} \text{IV} \\ = \\ \text{S} \\ = \\ \text{S} \end{smallmatrix}$, bildet sich beim Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Der destillirende rohe Schwefelkohlenstoff wird von beigemischtigem Schwefel, Schwefelwasserstoff und von Kohlenwasserstoffen in der Weise be-

freit, dass man wiederholt unter Zugabe von Kalk, Blei- oder Kupfer-
salzen oder etwas metallischem Quecksilber destillirt.

Das völlig reine Kohlendisulfid ist eine farblose, stark licht-
brechende, nur wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,272.
Der Siedepunkt liegt bei 46°. In Wasser löst sich Kohlendisulfid
nicht; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft
zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:



Fügt man Kohlendisulfid zu Alkalisulfiden (Schwefelverbindungen
der Alkalimetalle) hinzu, so entstehen Sulfosalze im Sinne folgen-
der Gleichung:



Der Schwefelkohlenstoff ist ein sehr gutes Lösungsmittel für
Schwefel, gelben Phosphor, Jod, für Kautschuk, Fette, Oele, Harze
u. s. w. und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der
Technik.

Silicium.

Si = 28.

Vierwerthig.

Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius zuerst dargestellt, das
krystallisirte erst 1854 von St. Claire-Deville und Wöhler.

Vorkommen. Das Silicium kommt nur in Verbindung mit Sauer-
stoff als Kieselsäure und in Form von Salzen derselben in der Natur
vor. Aus mehr oder weniger reinem Siliciumdioxyd oder Kiesel-
säureanhydrid besteht der Bergkrystall, Quarz, Quarzsand,
der Feuerstein, Achat. Rauchtropas ist braungefärbter Berg-
krystall, Amethyst violett gefärbter. Die Hauptbestandtheile des
Thons, des Feldspaths, Granits, der Porcellanerde und vieler
anderer Mineralien sind kieselsaure Salze.

Gewinnung und Eigenschaften. In amorphem Zustande erhält
man das Silicium durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluor-

*) Die Konstitution dieser Verbindungen entspricht derjenigen der kohlen-
sauren Salze, nur ist die Stelle von Sauerstoff durch Schwefel vertreten: $\begin{array}{l} \text{IV} = \text{S} \\ \text{C} - \text{S K.} \\ - \text{S K} \end{array}$

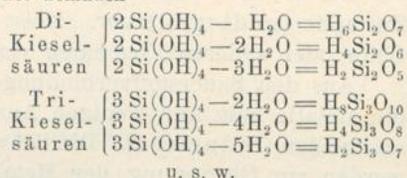
kalium mit Kalium, Auskochen der erkalteten Reaktionsmasse mit Wasser und darauffolgend mit verdünnter Salzsäure. Krystallinisch wird das Silicium gewonnen durch Schmelzen von Aluminium mit der 25fachen Menge Kieselfluornatrium.

Amorph bildet das Silicium ein dunkelbraunes, glanzloses Pulver, krystallisirt schwarze, glänzende Oktaëder oder sechsseitige Blättchen.

Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff.

Oxyde:	Hydroxyde:
SiO_2 oder $\text{Si} \begin{array}{l} \text{IV} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array}$ Siliciumdioxyd od. Kieselsäureanhydrid.	H_4SiO_4 oder $\text{Si} \begin{array}{l} -\text{OH} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \end{array}$ Orthokieselsäure (in reinem Zustd. nicht bekannt)
	H_2SiO_3 oder $\text{Si} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{=O} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \end{array}$ Metakieselsäure.

Die in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze leiten sich nur zum kleinsten Theil von den vorstehenden Hydroxyden ab, während die Mehrzahl anhydrische Säuren zur Grundlage hat, die aus zwei oder mehreren Molekülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind und den Namen Polykieselsäuren führen. Man unterscheidet demnach



Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , findet sich, wie erwähnt, als Bergkrystall, Quarz u. s. w. in der Natur und wird auf künstlichem Wege durch Glühen der Kieselsäuren als ein weisses Pulver erhalten. Von letzteren gewinnt man die

Metakieselsäure, H_2SiO_3 , als gallertige Masse beim Versetzen eines löslichen kieselsauren Salzes (Kaliwasserglas, K_2SiO_3 , oder Natronwasserglas, Na_2SiO_3 .) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Die Salze der Kieselsäuren heissen Silicate.

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.

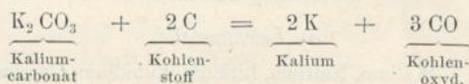
Kalium.**Kalium.** K = 39.

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.

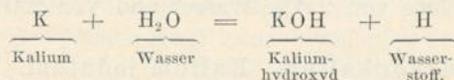
Gewinnung. Ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle (gewöhnlich durch Verkohlung von Weinstein erhalten) wird in schmiedeeisernen Retorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen:



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:

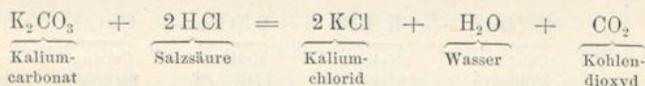


Der frei werdende Wasserstoff entzündet sich und brennt in Folge kleiner Mengen verdampfenden Kaliums mit violetter Flamme, Seiner leichten Oxydirbarkeit halber wird das Metall unter sauerstofffreien Flüssigkeiten (Steinöl) aufbewahrt.

Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen.

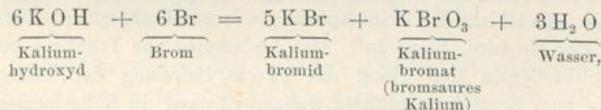
Kaliumchlorid. Kaliumbromid. Kaliumjodid.

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:

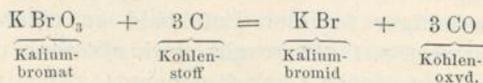


auf dem Wasserbade zur Trockene, so erhält man ein weisses, an der Luft schnell feucht werdendes, leicht wasserlösliches Salz.

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.

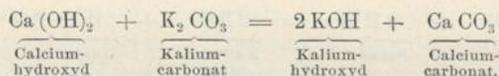
Kaliumjodid, Jodkalium, Kalium jodatum, KJ. Die Darstellung geschieht in entsprechender Weise, wie die des Kaliumbromids. Das Kaliumjodid bildet farblose, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle, welche sich in 0,75 Th. Wasser und in 12 Th. Weingeist lösen.

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.

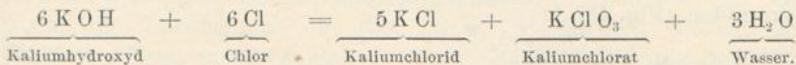
Das Kaliumhydroxyd schmilzt in der Rothglühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und an kohlenensäurehaltiger feuchter Luft bald zu einer Lösung von Kaliumcarbonat zerfliesst. Es reagirt stark alkalisch und wirkt sehr ätzend auf die Haut (daher Aetzkali genannt).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

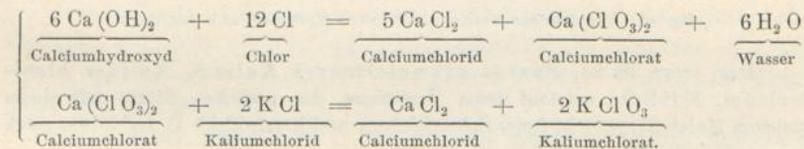
Sauerstoffsalze des Kaliums.

Kaliumchlorat. Kaliumsulfate. Kaliumnitrat. Kaliumarsenit. Kaliumcarbonate. Kaliumsiliat.

Kaliumchlorat, Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum, 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.

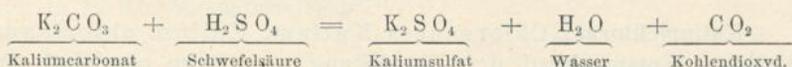
Das Kaliumchlorat schmilzt gegen 350° , verliert Sauerstoff und geht zunächst in Kaliumperchlorat, dann unter vollständigem Verlust des Sauerstoffs in Kaliumchlorid (s. Sauerstoff S. 42) über.

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).

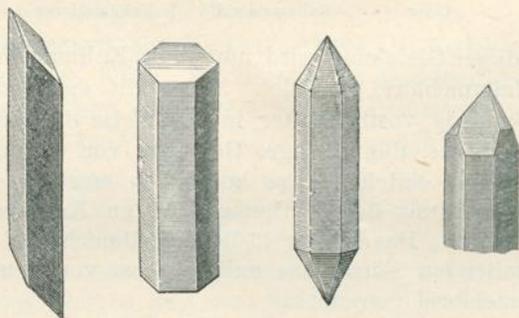


Fig. 45. Verschiedene Formen, in welchen Kaliumsulfat krystallisirt.

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.

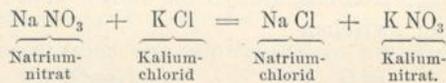
Kaliumnitrat, Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, Salpeter, Kalium nitricum, KNO_3 , bildet sich in der Natur, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (oder anderen Basen) faulen. Salpetersaure Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums kommen daher in jeder Ackererde 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, Kaliumnitrosum über:



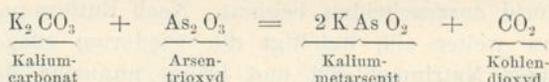
Beim Erhitzen mit Schwefel, Kohle und anderen brennbaren Körpern verpufft das Kaliumnitrat auf das Heftigste. Es dient zur Bereitung des Schiesspulvers.

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.

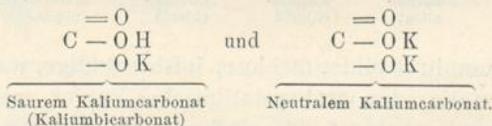
Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kalium-nitrat als Konservierungsmittel für Fleisch u. s. w. Anwendung.

Kaliumarsenit. Arsenigsäures Kalium, Kalium arsenico-sum, $KAsO_3$. Die Salze der arsenigen Säure leiten sich meist von der meta-arsenigen Säure $As\begin{smallmatrix} =O \\ -OH \end{smallmatrix}$ 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:

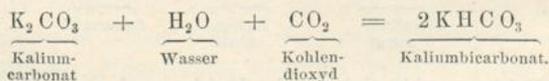


Es stellt zufolge des starken Ueberschusses an Kaliumcarbonat eine alkalisch reagirende Flüssigkeit dar.

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



Kaliumbicarbonat, saures kohlen-säures Kalium, doppelt-kohlen-säures 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 getrocknet.

Das Kaliumbicarbonat bildet farblose, durchscheinende Krystalle,

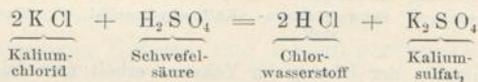
welche in 4 Th. Wasser sich langsam lösen und in Weingeist unlöslich sind. Mit Säuren brausen sie lebhaft auf. Sie dienen u. a. zur Herstellung des Liquor Kalii acetici.

Kaliumcarbonat, neutrales kohlenensaures 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:

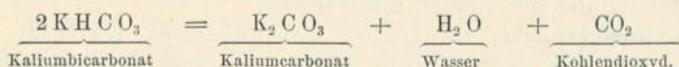


welches beim Glühen mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle in Flammöfen in Kaliumcarbonat übergeführt wird (s. Natriumcarbonat). Die Masse liefert nach dem Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockene und Calciniren das Kalium carbonicum crudum des Handels.

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.

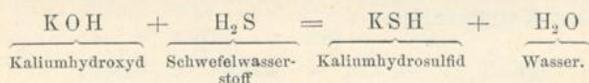
Das reine Kaliumcarbonat bildet ein weisses, in 1 Th. Wasser klar lösliches, alkalisch reagirendes Salz, welches dem Arzneibuche zufolge mindestens 95 Th. K_2CO_3 enthalten soll. Das Kaliumcarbonat zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt.

Kaliumsilicat, Kieselsaures Kalium, Kalium silicicum, K_2SiO_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:



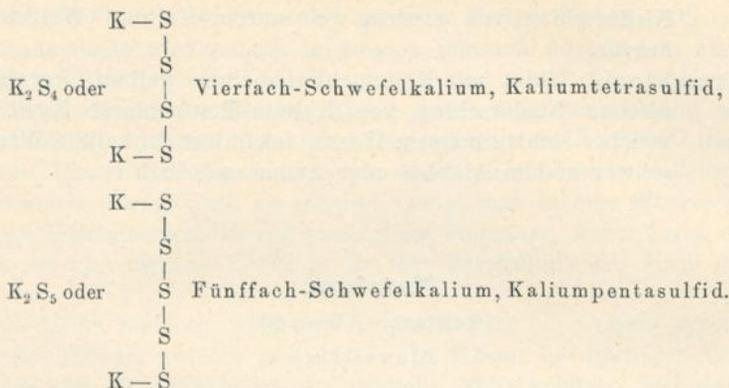
Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum erhält man leicht zerfliessliche Krystalle der Formel $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$.

Kaliumsulfide. Das Kalium bildet mit dem Schwefel folgende Verbindungen:

K_2S oder $\begin{array}{c} \text{K} \\ | \\ \text{K} \end{array} > \text{S}$ Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid,

K_2S_2 oder $\begin{array}{c} \text{K} - \text{S} \\ | \\ \text{K} - \text{S} \end{array}$ Zweifach-Schwefelkalium, Kaliumdisulfid,

K_2S_3 oder $\begin{array}{c} \text{K} - \text{S} \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{K} - \text{S} \end{array}$ Dreifach-Schwefelkalium, Kaliumtrisulfid,



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).

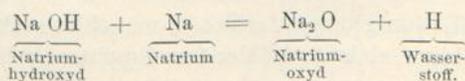
Natriumbromid, Bromnatrium, Natrium bromatum, Na Br, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumbromid dargestellt oder auch durch Versetzen einer Eisenbromürbromidlösung mit Natriumbicarbonat erhalten. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser in schiefen rhombischen Säulen. 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 jodatum, 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, Na₂O, entsteht beim Erhitzen von Natrium an trockener Luft oder durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Natrium:



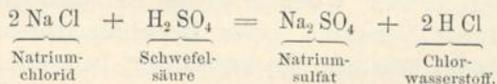
Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, Natrium hydricum, Natrium causticum, Na OH. Die Darstellung entspricht derjenigen des Kaliumhydroxyds, indem man Natriumcarbo-

natlösung 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 für 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, Na_2SO_4 , kommt in vielen Mineralwässern vor (Karlsbader Wasser) und wird im Grossen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure gewonnen, z. B. als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblancschen Verfahren.



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

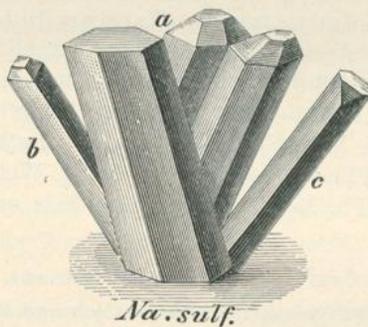


Fig. 46. Natriumsulfatkrystalle.
a enthalten 10, b und c nur 7 Moleküle Krystallwasser.

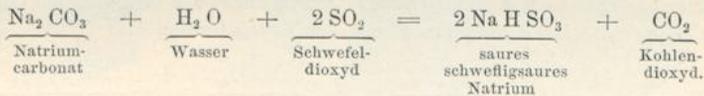
($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$) in grossen, farblosen, monoklinen Prismen (Fig. 46), welche einen bittersalzigen, kühlenden Geschmack besitzen, bei 33° in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und an der Luft verwittern, d. h. den grössten Theil Krystallwasser verlieren. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu; überschreitet die Temperatur jedoch 33° , 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).

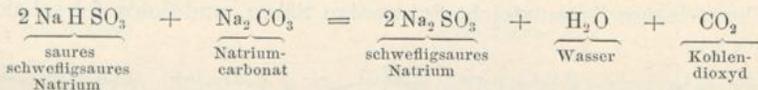
Das Natriumsulfat findet eine ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Soda, zur Glasbereitung u. s. w.

Das saure Sulfat, 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, Na_2SO_3 . Leitet man in eine Lösung von Natriumcarbonat Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid), bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, so bildet sich saures schwefligsaures Natrium:

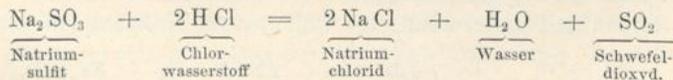


Fügt man zu der Lösung eine gleiche Menge Natriumcarbonat, wie anfänglich verwendet:



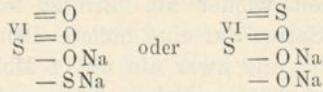
und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man Natriumsulfit in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen mit 7 Mol. Wasser.

Auf Zusatz von Säuren zu Natriumsulfit entwickelt sich Schwefeldioxyd:

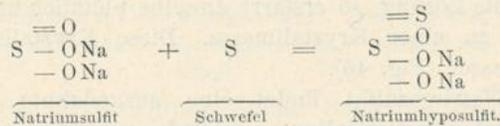


Das Arzneibuch für das Deutsche Reich benutzt das Natriumsulfit als ein bequemes Mittel, schweflige Säure als Reagenz augenblicklich darzustellen.

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:

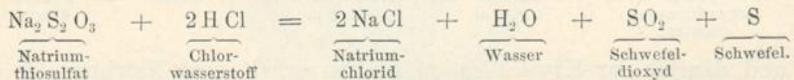


Man kocht zu dem Zweck die wässrige Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel und dunstet das Filtrat zur Krystallisation ab. Das Salz bildet farblose, säulenförmige Krystalle mit 5 Mol. Wasser.

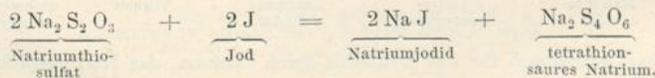
Im Grossen gewinnt man das Natriumthiosulfat aus den Rückständen von der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. Die Rückstände enthalten Calciumsulfid und Calciumoxysulfid. Man überlässt sie der Oxydation durch die Luft, zieht das gebildete Calciumthiosulfat mit Wasser aus und zersetzt mit 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, 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, Na_2HPO_4 . Die Phosphorsäure vermag zufolge ihrer drei Hydroxylwasserstoffatome drei

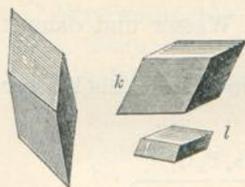


Fig. 47. Krystallformen des Natriumnitrats.

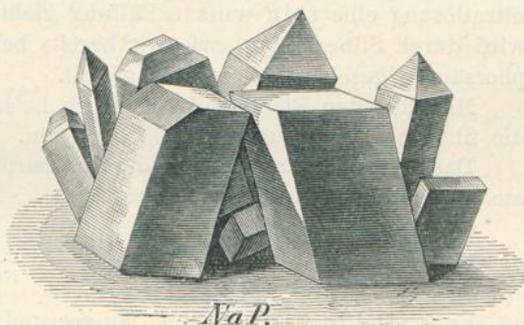
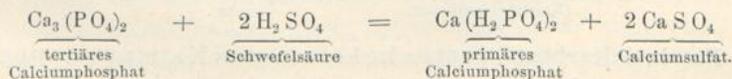


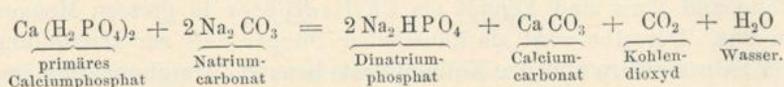
Fig. 48. Natriumphosphatkrystalle: schiefhombische Säulen und Tafeln.

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:

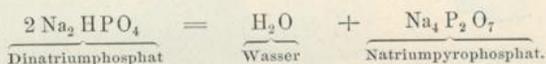


Das Natriumphosphat bildet farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Krystalle mit 12 Mol. Wasser (Fig. 48) von schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion. Sie verflüssigen sich bei 40° und werden von 5,8 Th. Wasser gelöst.

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.

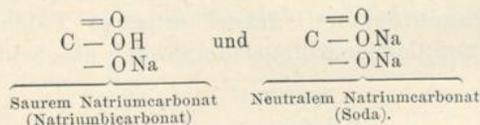
Das Pyrophosphat entsteht durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Dinatriumphosphat:



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

Natriumcarbonate.

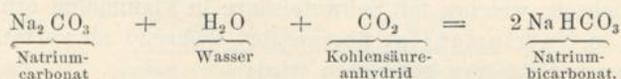
Man unterscheidet, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome des hypothetischen Kohlensäurehydrats durch Natrium ersetzt sind, zwischen:



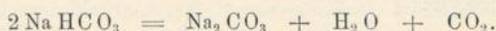
Natriumbicarbonat, saures kohlen-saures Natrium, doppelkohlen-saures Natrium, Natrium bicarbonicum, NaHCO_3 .

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

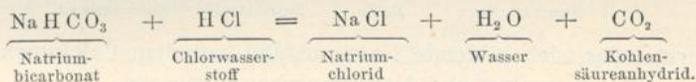
Natriumcarbonats, oder man leitet Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, worauf sich das schwer lösliche Natriumbicarbonat an den Wandungen der Gefässe krustenförmig ansetzt. Man spült die Krusten mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie an der Luft.



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.

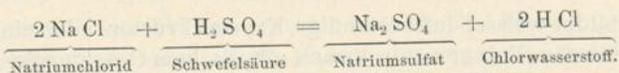
Natriumcarbonat, neutrales kohlen-saures Natrium, Soda, Natrium carbonicum, Na_2CO_3 . Die Soda bildet einen für die Industrie, den Haushalt und in geringem Maassstabe auch für den Arzneischatz wichtigen Körper, welcher ausschliesslich im Grossen dargestellt wird. Ausser in vielen Mineralquellen findet 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

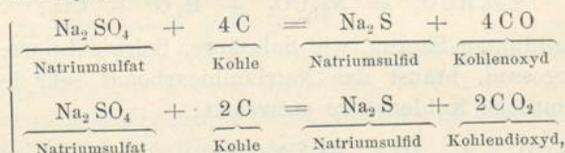
nach zwei Verfahren dargestellt, welche hinsichtlich ihrer Ertragsfähigkeit um den Vorrang kämpfen. Diese Verfahren sind:

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

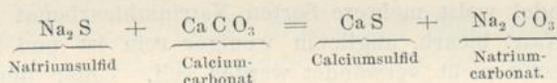
1. Die Sodagewinnung nach Leblanc. Als Ausgangsstoff dient Kochsalz, welches mit Schwefelsäure in Flammöfen erhitzt und dadurch in Natriumsulfat übergeführt, während als verwerthbarer Nebenkörper Salzsäure gewonnen wird:



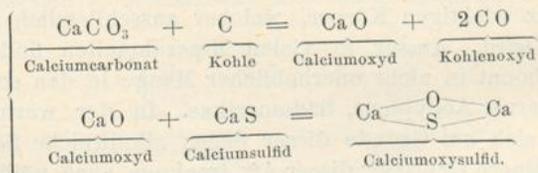
Das Natriumsulfat mischt man mit Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein) und Kohle und erhitzt stark in Flammöfen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Natriumsulfats zu Kohlenoxyd, bez. Kohlendioxyd:



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

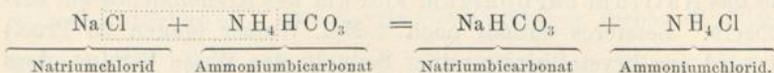


Ein Theil des angewendeten Calciumcarbonats wird aber besonders gegen Ende der Sodabildung durch die Kohle in Calciumoxyd verwandelt, welches mit dem Calciumsulfid ein in Wasser schwer lösliches Calciumoxysulfid erzeugt:



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:

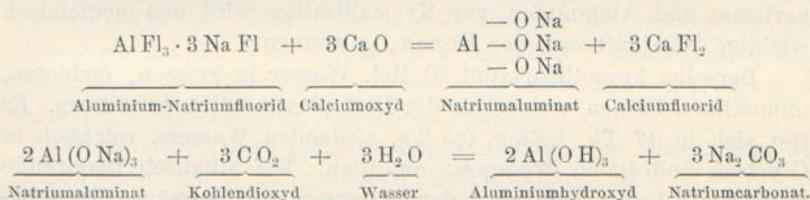


Natriumbicarbonat giebt beim Erhitzen die Hälfte Kohlensäure ab und geht in Natriumcarbonat über.

Von geringerer Bedeutung für die Sodagewinnung ist

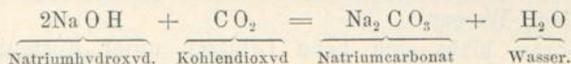
3. das Kryolithverfahren. Hiernach wird das in Grönland in grossen Mengen vorkommende Mineral Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) mit Actzkalk in Flammöfen erhitzt, wobei sich eine in Wasser lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd und Natriumoxyd (Natriumaluminat) bildet, die bei der Einwirkung von Kohlensäure 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^o nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt wird. Bei höherer Temperatur würden die Krystalle zerfließen. Nach der Verwitterung trocknet man bei 40–50^o 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^o 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^o 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, kiesel-saures Natrium, Natriumsilicicum, Na_2SiO_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.

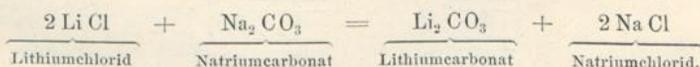
Vorkommen. Das Lithium findet sich in einigen Mineralien, besonders an Kieselsäure gebunden, im Petalit, Lepidolit, Lithionglimmer. Neben Eisen und Mangan in Verbindung mit Phosphorsäure ist es im Triphyllin enthalten. Ausserdem ist sein Vorkommen in vielen Mineralwässern, in der Ackererde, sowie in 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, Li_2CO_3 , wird durch Fällung von Lithiumsalzen mit Natriumcarbonat erhalten:



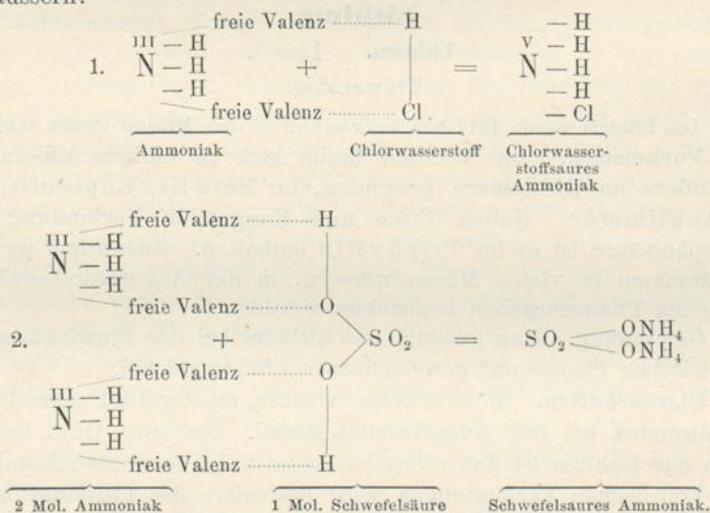
Es bildet ein zartes, weisses Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, von kohlensäurehaltigem Wasser (Selters- oder Sodawasser) aber in grösserer Menge aufgenommen wird.

Nachweis des Lithiums in seinen Verbindungen.

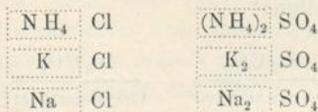
Flammenfärbung: Alle Lithiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme schön carmoisinroth.

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_4 gleich einem einwerthigen Metall Wasserstoffatome von Säuren zu ersetzen vermag. Man nennt diese Gruppe NH_4 Ammonium und bezeichnet die Salze als Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat u. s. w.).

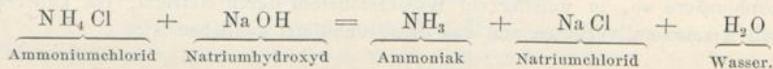
Ammoniumverbindungen.

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

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum, Ammonium muriaticum, NH_4Cl . 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, NH_4Br . 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.

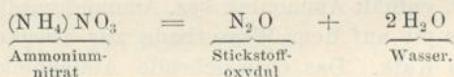
Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulfuricum, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Durch Sättigen von Salmiakgeist mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation erhält man farblose, rhombische Krystalle, welche

*) Hieraus ist später die Bezeichnung sal ammoniacum entstanden.

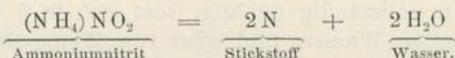
sich leicht in Wasser lösen und von Weingeist nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich vollständig.

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

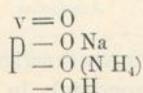
Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium, Ammonium nitricum, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$. Man sättigt unter guter Kühlung Salmiakgeist mit Salpetersäure, so dass ersterer in schwachem Ueberschuss bleibt, und dampft zur Krystallisation ein. Es schießen lange, farblose, prismatische Krystalle an, welche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



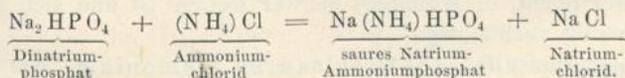
Ammoniumnitrit, salpetrigsaures Ammonium, Ammonium nitrosus, $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$, kommt in kleiner Menge in der Luft vor, besonders nach Gewittern, und wird auf künstlichem Wege durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Salmiakgeist und Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum als weisse,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



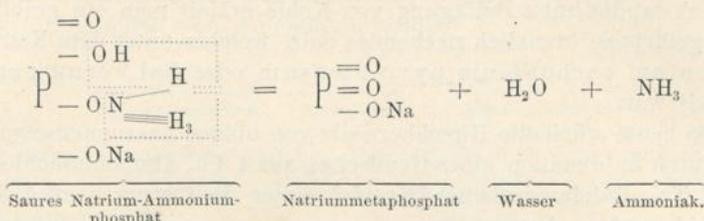
Ammoniumphosphate. Von Wichtigkeit für die Analyse ist ein Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz). Dasselbe leitet sich von der Orthophosphorsäure ab, in welcher ein Wasserstoffatom durch Natrium, ein anderes durch Ammonium vertreten und das dritte unbesetzt geblieben ist:



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

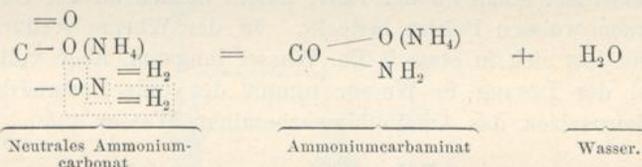


Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in farblosen schiefen Säulen. Beim Erhitzen geht es unter Entweichen von Ammoniak und Wasser in Natriummeta- phosphat über:



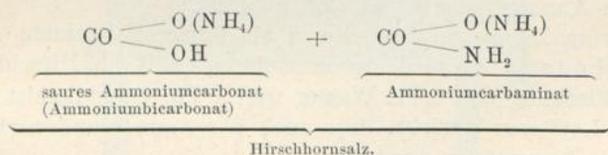
Das Natriummetaphosphat bildet geschmolzen ein farbloses Glas (Phosphorsalzperle), welches Metalloxyde oft mit bestimmten Färbungen löst.

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:

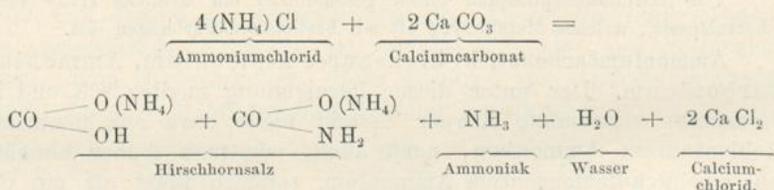


Man kann die beiden Bestandtheile des Salzes durch Behandeln mit Weingeist von einander trennen, worin das Ammoniumcarbaminat löslich ist, während das Ammoniumbicarbonat zurückbleibt.

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

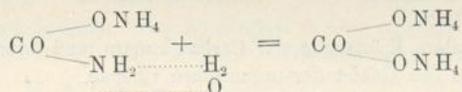
des Rückstandes unter Beifügung von Kohle erhielt man ein gelblich braun gefärbtes, brenzlich riechendes Salz, welches unter dem Namen Ammonium carbonicum pyro-oleosum oder Sal cornu cervi officinell war.

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:



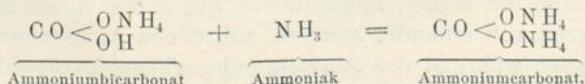
Nach nochmaliger Sublimation bildet das käufliche Ammoniumcarbonat dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche. Es braust mit Säuren auf, verwittert leicht an der Luft, indem es sich an der Oberfläche mit einem weissen Pulver bedeckt. In der Wärme 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.

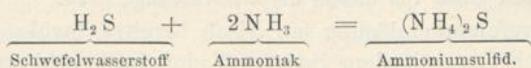
Die vom Deutschen Arzneibuch als Reagenz benutzte Ammoniumcarbonatlösung soll durch Auflösen von 1 Th. Hirschhornsalz in einer Mischung aus 3 Th. Wasser und 1 Th. Salmiakgeist bereitet werden. Letzterer bewirkt, dass auch das Ammoniumbicarbonat in Neutralsalz übergeführt wird:



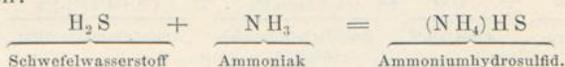
also eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat vorliegt.

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.

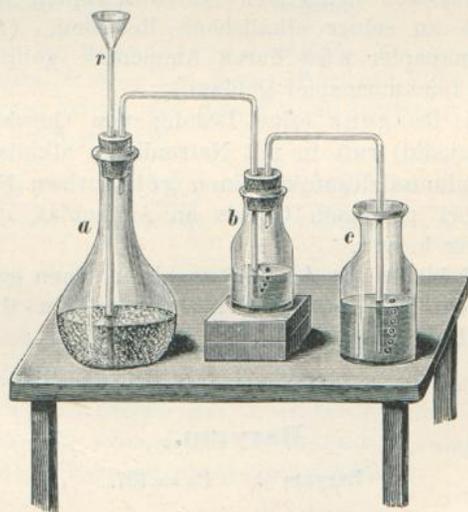
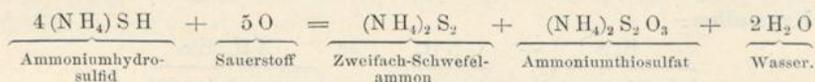


Fig. 49. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelammon.

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.

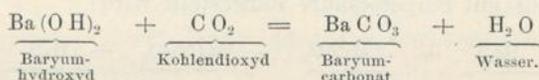
*) Der Name Baryum leitet sich von βαρύς (barys), schwer, ab.

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

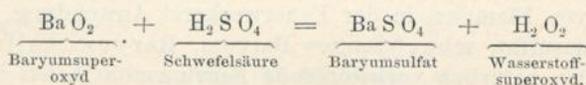
Gewinnung. Das bei der Elektrolyse des Baryumchlorids erhaltene Baryum bildet ein hellgelbes, bei Rothgluth schmelzendes Metall. Seine Salze besitzen kein medicinisches Interesse, finden aber ausgedehnte Verwendung in der Analyse, in der Feuerwerkerei (zur Grünfärbung der Flammen), in der Malerei u.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



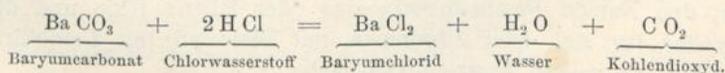
Beim Erhitzen von Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom gegen 300° nimmt 1 Molekül noch ein Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumsuperoxyd, jenen Körper, welcher beim Behandeln mit verdünnten Säuren Wasserstoffsperoxyd liefert (s. S. 52):



Salze des Baryums.

Baryumchlorid. Baryumsulfat. Baryumnitrat.

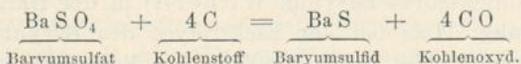
Baryumchlorid, Chlorbaryum, Baryum chloratum, $BaCl_2$. Das natürlich vorkommende Baryumcarbonat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation eingedampft und das ausgeschiedene Baryumchlorid umkrystallisirt:



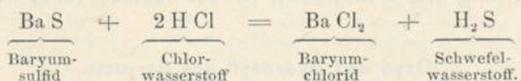
Vortheilhafter benutzt man das natürlich vorkommende Baryumsulfat, den Schwerspath, zur Darstellung.

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

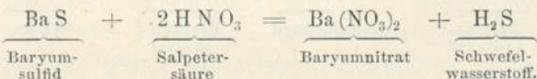
wird. Das Mehl verkohlt hierbei, und die Kohle veranlasst eine Reduktion des Baryumsulfats zu Baryumsulfid:



Salzsäure löst das Baryumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Baryumchlorid:

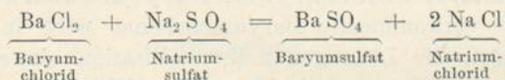


Das Baryumchlorid krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen, rhombischen Tafeln. Eine Lösung von 1 Th. des Salzes in 19 Th. Wasser wird als Reagenz auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze benutzt. Zu gleichem Zwecke findet auch das salpetersaure Salz Anwendung, welches beim Behandeln des durch Reduktion 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, BaSO₄. 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.

Zweierwerthig.

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.

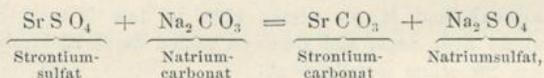
Strontiumbromid, Bromstrontium, Strontium bromatum, SrBr_2 , wird durch Behandeln von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid mit starker Bromwasserstoffsäure und Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt mit 6 Mol. Wasser in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Durch Erwärmen bei 100° 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.

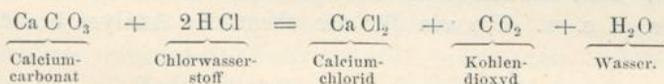
Gewinnung und Eigenschaften. Das bei der Elektrolyse des Calciumchlorids erhaltene Calcium bildet ein glänzendes, gelbes

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, CaCl_2 , kommt im Meerwasser und in verschiedenen Mineralquellen vor und wird durch Behandeln von Calciumcarbonat mit Salzsäure und Verdampfen der Lösung erhalten:

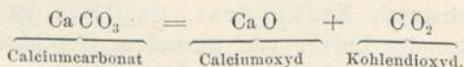


Aus der sirupdicken Lösung krystallisirt das Calciumchlorid mit 6 Molekülen Wasser in grossen, durchsichtigen Krystallen, die beim Erwärmen schmelzen und Wasser verlieren. Erhitzt man über 200° , so gehen die letzten Antheile Wasser fort, und es bleibt als weisse krystallinische Masse Calcium chloratum 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, 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 (Fluss-säure) (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, 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

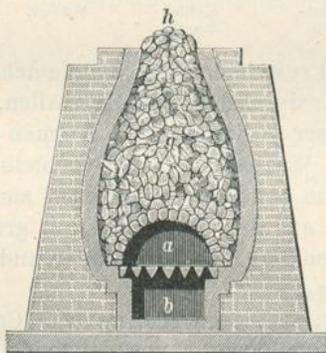


Fig. 50. Kalkofen.

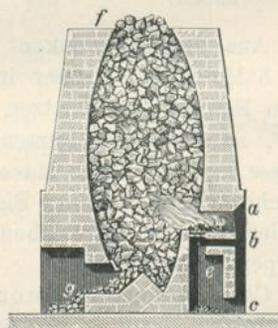
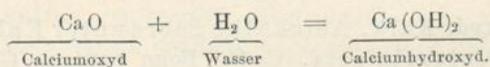


Fig. 51. Kalkofen, für fortlaufenden Betrieb eingerichtet.

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, 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.

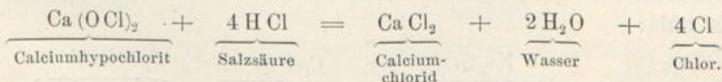
Bereitung von Kalkwasser. Man verwendet hierzu am besten gebrannten Marmor, welcher von Alkalisalzen frei ist. Bei Anwendung von gebranntem Kalk muss man den ersten wässerigen Aufguss, in welchem Alkali-hydroxyde und Alkalichloride enthalten sind, fortgiessen.

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:

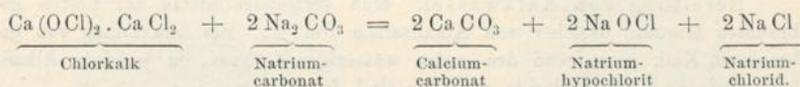


Das Calciumhypochlorit ist im Chlorkalk an Calciumchlorid gebunden ($\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2$); ausserdem enthält der Chlorkalk Calciumhydroxyd beigemengt. Man stellt den Chlorkalk dar, indem man bei

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.

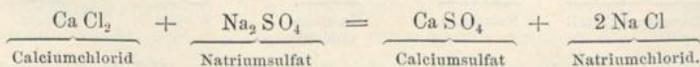
Rührt man Chlorkalk mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt unter Umrühren mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich unlösliches Calciumcarbonat ab, und im Filtrat befinden sich Natriumhypochlorit (unterchlorigsaures Natrium) und Natriumchlorid:



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*, 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:



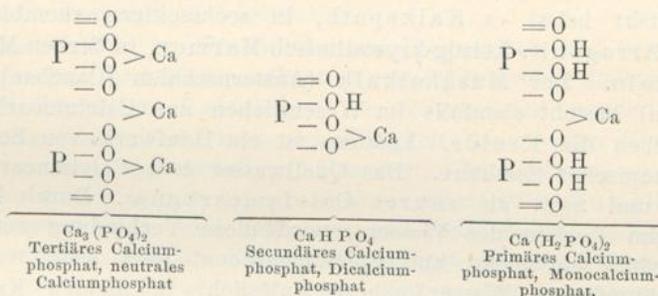
Das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Calciumsulfat löst sich bei 0° in 415 Th. Wasser, bei 18° in 386 Th., welche Lösung

(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 gebranntem 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 todtgebranntem 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:



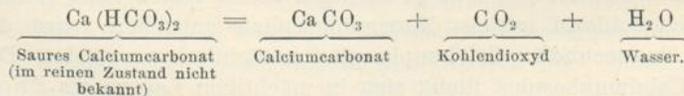
welche je nach den Versuchsbedingungen durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mittelst Natriumphosphats entstehen, wird das mittlere, das secundäre Calciumphosphat medicinisch verwendet. Das tertiäre Calciumphosphat findet sich in mächtigen Lagern als Phosphorit in der Natur und bildet ferner den Hauptbestandtheil des Knochengestübes. 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.

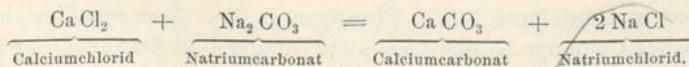
Der filtrirten, mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrirte Lösung von 61 Th. Natriumphosphat in 300 Th. warmen Wassers, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist, unter Umrühren hinzugefügt. Man setzt das Umrühren so lange fort, bis der Niederschlag krystallinisch 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, 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 (SiO_2) 74,40 Proc., Thonerde (Al_2O_3) 0,70 Proc., Calciumoxyd (CaO) 8,85 Proc., Kaliumoxyd (K_2O) 4,40 Proc. und Natriumoxyd (Na_2O) 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.

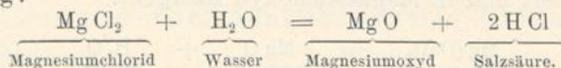
Vorkommen. Das Magnesium findet sich in der Natur als Carbonat (Magnesit), zusammen mit Calciumcarbonat (Dolomit),

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.

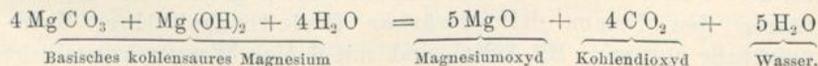
Von diesen ist das **Magnesiumchlorid**, Chlormagnesium, $MgCl_2$, erwähnenswerth, weil es in grossen Mengen als Nebenerzeugniss bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze gewonnen und neuerdings zur Darstellung von Salzsäure benutzt wird. Bei Gegenwart von Wasser erhitzt, zerlegt sich das Salz 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 kohlen-sauren Magnesiums (Magnesiumsubcarbonats), welches unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser zu Magnesiumoxyd zerfällt:



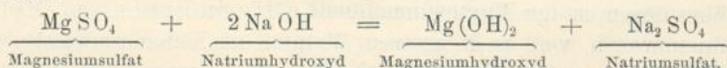
Man drückt das basische kohlen-saure Magnesium in einen unglasirten irdenen Topf fest ein und setzt denselben, mit einem Deckel versehen, einer nicht zu starken, andauernden Hitze aus. Lässt die durch das Entweichen von Kohlendioxyd und Wasser bewirkte wellenförmige Bewegung auf der Oberfläche der

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.

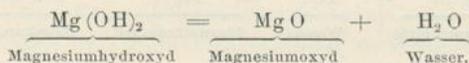
Durch allzu heftiges Glühen wird das Magnesiumoxyd dichter und selbst krystallinisch. In England pflegt man zur Darstellung von Magnesiumoxyd ein dichter Magnesiumcarbonat anzuwenden und erzielt dann nicht die „leichte“ Form der deutschen Waare.

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° 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.

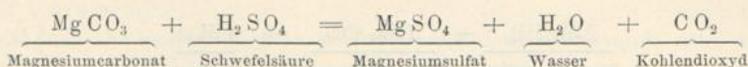
Sauerstoffsalze des Magnesiums.

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.

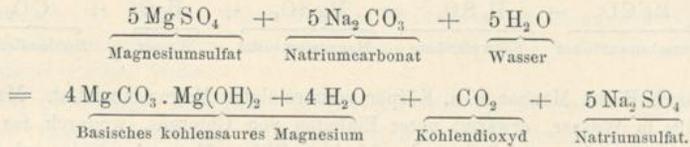
Das Magnesiumsulfat besteht, langsam krystallisirt, aus grossen, durchsichtigen Prismen. Das durch gestörte Krystallisation erhaltene, handelsübliche Salz bildet kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmack. 10 Th. des krystallisirten Salzes 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° 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° 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.

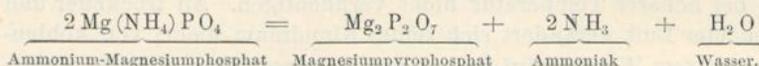
Nachweis der Magnesiumverbindungen.

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.

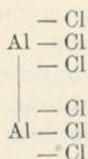
Leichter noch als das reine Metall sind die Legirungen desselben zu gewinnen.

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

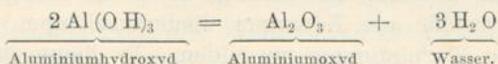


entsprechend; bei Annahme von drei Werthigkeitseinheiten hat das Aluminiumchlorid die Formel



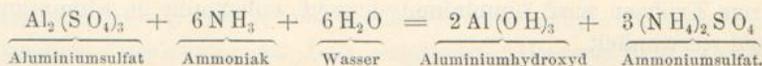
Oxyd und Hydroxyd des Aluminiums.

Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_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:

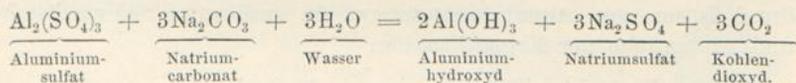


Heftig geglühtes Aluminiumoxyd wird auch von Säuren nicht gelöst.

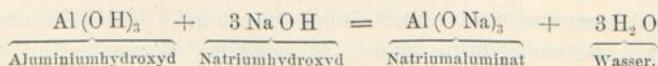
Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat, Alumina hydrata, Aluminiumhydroxydatum, $\text{Al}(\text{OH})_3$. In der Natur kommt ein der Formel $\text{AlO}(\text{OH})$ entsprechendes, Diaspor genanntes, und ein als Hydrargyllit bezeichnetes Aluminiumhydroxyd von der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ vor. Auf künstlichem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



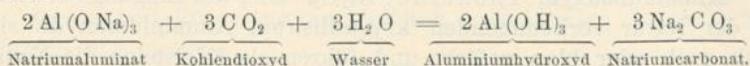
Man kann an Stelle des Ammoniaks zur Fällung auch die billigere Soda (Natriumcarbonat) benutzen, da eine Verbindung von Aluminium mit Kohlensäure nicht bekannt ist, beziehentlich eine solche auf das leichteste unter Kohlensäureabgabe zerfällt:



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:

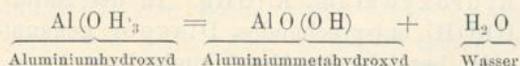


Schon durch Kohlensäure werden die Aluminate wieder zerlegt, indem sich Aluminiumhydroxyd abscheidet und Natriumcarbonat bildet:



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:

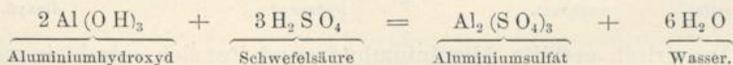


und geht in das sog. Metahydroxyd über. Von dem letzteren leiten sich mehrere natürlich vorkommende Aluminate ab, von denen die Spinelle (Magnesiumaluminate) vor allem wichtig sind. Bei stärkerem Erhitzen wird Aluminiumhydroxyd vollständig in Aluminiumoxyd verwandelt.

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.

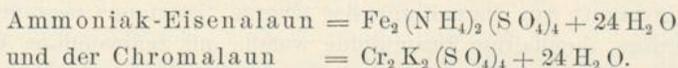
Das zur Alaunbildung nöthige Aluminiumsulfat kann auch aus dem Thon (s. Aluminiumsulfat) unmittelbar gewonnen werden.

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 (Ag_2S), Silberkupferglanz (Cu Ag S), Dunkelrothgültigerz ($\text{Ag}_3\text{Sb S}_3$), Lichtrothgültigerz ($\text{Ag}_3\text{As S}_3$), Hornsilber (Ag Cl). Ferner findet sich das Silber in den Fahlerzen, in Bleiglanzen und Kupferkiesen.

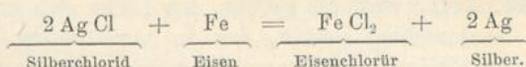
Gewinnung. Die Silbererze finden sich in reinem Zustande nur selten in grösserer Menge beisammen; meist sind sie Begleiter von Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelerzen, und geht daher die Ausbringung des Silbers mit der Gewinnung anderer werthvoller Metalle Hand in Hand.

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 durchlöchernten 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, 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, Ag Br , ist ein gelblich-weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag, welcher von Ammoniak sehr schwer, von Kaliumcyanidlösung aber leicht aufgenommen wird.

Silberjodid, 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.

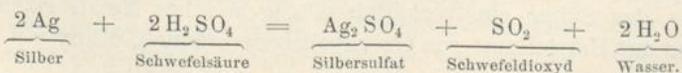
Aus den wässerigen Silbersalzlösungen bewirken Kalium- oder Natriumhydroxyd eine Fällung von dunkelbraunem Silberoxyd, Ag_2O . Auch bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu Silbersalzlösungen entsteht ein solcher Niederschlag, welcher aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu Silberoxyd-Ammoniak 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 Silbersuperoxyd, Ag_2O_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.

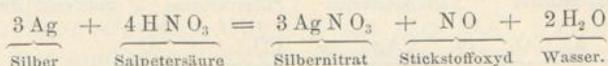
Silbersulfat. Silbernitrat.

Silbersulfat, schwefelsaures Silber, Argentisulfat, Argentum sulfuricum, Ag_2SO_4 , wird durch Auflösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten:



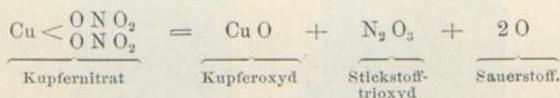
Das Silbersulfat bildet kleine, rhombische Prismen, welche von 90 Th. Wasser gelöst werden.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, Argentinitrat, Silber-salpeter, Höllenstein, Argentum nitricum, Lapis infernalis, AgNO_3 , wird erhalten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure:



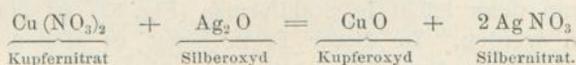
Man verwendet zur Darstellung dieses medicinisch wichtigen Körpers gewöhnlich das kupferhaltige Silber des Handels. Um das Kupfer hieraus abzuscheiden, kann man verschiedene Wege einschlagen:

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:



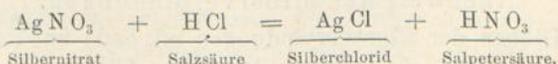
Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, von welchem das Silbernitrat gelöst wird, und dampft nach der Filtration zur Krystallisation ein.

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:



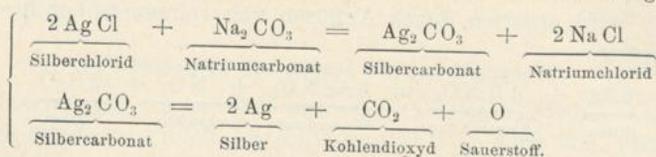
Wird eine Probe des Filtrats durch Ammoniak nicht mehr blau gefärbt, so ist das Kupfer abgeschieden, und das Filtrat stellt eine Lösung von reinem Silbernitrat dar.

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

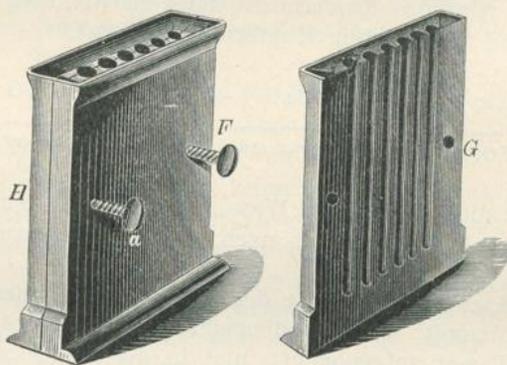


Fig. 53. Höllensteinform aus Stahl.

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 (Ag_2CrO_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.

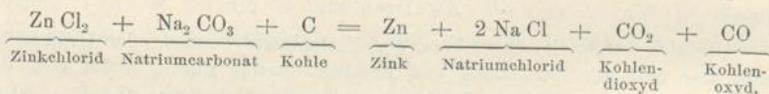
Der Galmei wird zuvor gebrannt (calciniert), wobei Wasser und Kohlendioxyd entweichen und ein unreines Zinkoxyd zurückbleibt. Auch Zinkblende wird zunächst in letzteres übergeführt. Zu dem Zweck zerkleinert man Zinkblende und röstet dieselbe bei allmählich gesteigerter Temperatur in einem Röstofen. Hierbei 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.

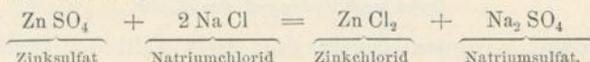
Eigenschaften. Das reine Zink ist ein bläulichweisses, stark glänzendes Metall von blättrig-krystallinischem Bruche. Es ist etwas härter als Silber, etwas weniger hart als Kupfer und besitzt das spec. Gew. 6,9—7,2. Es schmilzt bei 413°. In der Kälte, sowie beim Erhitzen über 200° wird es so spröde, dass 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, 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*, 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.

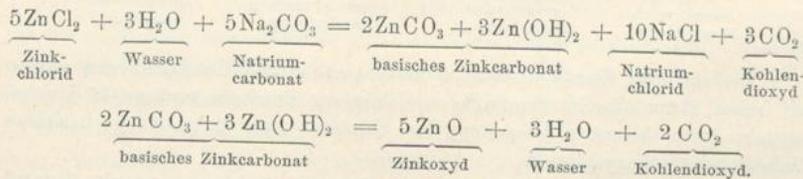
Oxyd und Hydroxyd des Zinks.

Zinkoxyd, *Zincum oxydatum*, 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



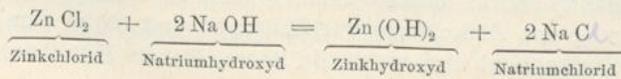
dargestellt wird. Es heisst auch Zinkweiss, Zinkblumen, *Flores Zinci* und dient mit Bleiweiss und Firniss vermisch zur Anstrichfarbe.

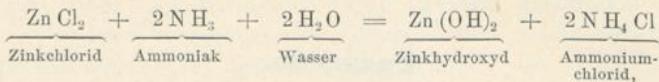
Das reine, als innerliches Arzneimittel gebrauchte Zinkoxyd besitzt eine gelblich-weiße Farbe und wird durch Fällen einer reinen Zinksalzlösung mit Natriumcarbonat und Erhitzen des niedergeschlagenen basischen Zinkcarbonats, bis Wasser und Kohlensäure entwichen sind, dargestellt:



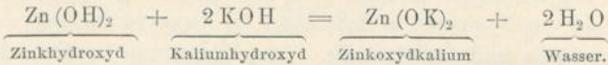
Das Zinkoxyd hat die Eigenschaft, beim Erhitzen eine gelbe Farbe anzunehmen, welche beim Erkalten verschwindet und in eine fast weiße Farbe übergeht.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, 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, 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, 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, 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° und siedet bei 860° . 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, 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 Reaktion gelöst werden.

Nachweis der Cadmiumverbindungen.

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

Aus Cadmiumsalzlösungen fallen

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.

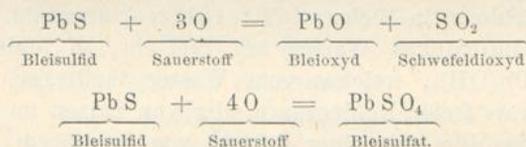
Plumbum. Pb = 206,5.

Zweiwerthig.

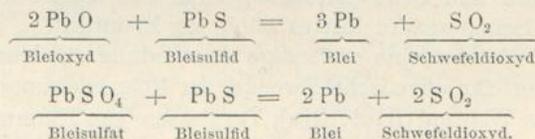
Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

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, PbSO_4 , das Weissbleierz, PbCO_3 , Rothbleierz, PbCrO_4 , Gelbbleierz (PbMoO_4) u. a.

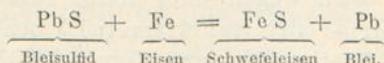
Gewinnung. Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz, welcher in Flammöfen unter Luftzutritt erhitzt wird. Hierbei entsteht ein Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unverändertem Bleisulfid:



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 (Pb_2O), 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.

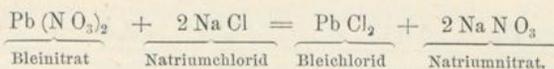
Zur Bereitung von Schrot setzt man dem Blei in geringer Menge Arsen zu, welches dem Blei Härte und die Fähigkeit ertheilt, runde Tropfen zu bilden. — Eine aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon bestehende Legirung wird wegen ihrer Härte zum Guss von Buchdrucklettern (Lettern- oder Schriftmetall) benutzt. Eine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

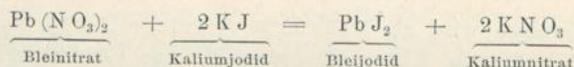
Bleichlorid. Bleijodid.

Bleichlorid, Chlorblei, 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, 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),
- Pb O Bleioxyd,
- $\text{Pb}_2 \text{O}_3$ Bleisesquioxyd,
- $\text{Pb}_3 \text{O}_4$ Mennige,
- Pb O_2 Bleisuperoxyd.

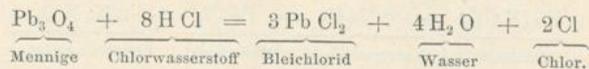
Von diesen Verbindungen sind das Bleioxyd und die Mennige pharmaceutisch wichtig.

Bleioxyd, Bleiglätte, Silberglätte, Plumbum oxydatum, Lithargyrum, 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.

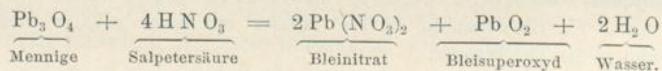
Das Bleioxyd ist ein gelbes bis gelbrothes Pulver, welches beim Erwärmen sich braunroth färbt. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch. Das spec. Gew. beträgt gegen 9,3. Das Bleioxyd wird zur Darstellung

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°). 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:

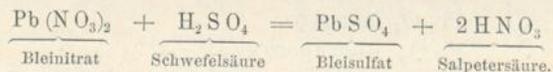


Die Mennige wird als Malerfarbe (Pariser Roth), zur Herstellung von Glasflüssen, Kitten (Mennigekitt, aus Firniss und Mennige bestehend), zur Bereitung von Pflastern u. s. w. benutzt.

Sauerstoffsalze des Bleis.

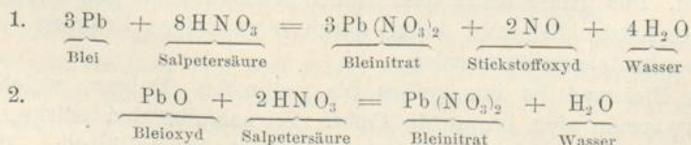
Bleisulfat. Bleinitrat. Bleicarbonat und bas. Bleicarbonat.

Bleisulfat, schwefelsaures Blei, *Plumbum sulfuricum*, 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*, $PbCO_3$, 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 $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$. 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.

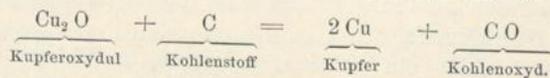
Zweiwerthig.

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 (Cu_2O), Schwarzkupfererz ein Kupferoxyd (CuO), Kupferglanz ein Kupfersulfür (Cu_2S), Kupferindig ein Kupfersulfid (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, $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$.

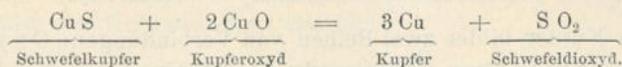
Gewinnung. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Oxyden oder Carbonaten geschieht durch Zusammenschmelzen derselben mit Kohle:



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.

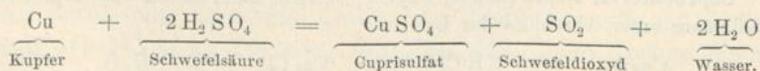
Chemisch reines Kupfer gewinnt man durch Reduktion von reinem Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoff oder Kohlenoxydgas.

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.)

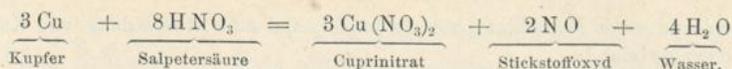
Beim Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoffgas bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, die sich beim Hämmern in Blättern löst (Kupferhammerschlag).

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:

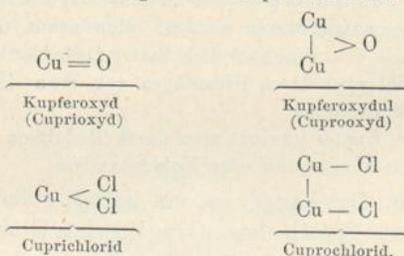


Von Salpetersäure wird Kupfer unter Entbindung von Stickstoffoxyd aufgenommen:



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:

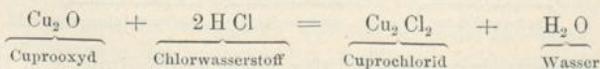
Cuprerverbindungen: Cuproverbindungen:



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).

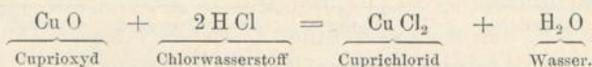
Verbindungen des Kupfers mit den Halogenen.

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.

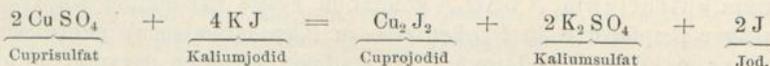
Cuprichlorid, Kupferchlorid, *Cuprum chloratum* s. *bichloratum*, Cu Cl_2 , wird durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten:



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

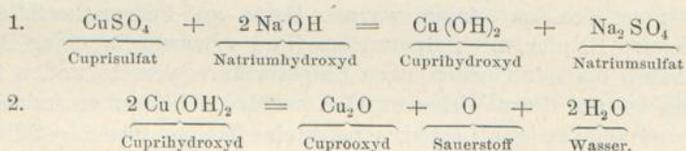
Die Bromverbindungen des Kupfers entsprechen den Chlorverbindungen desselben, hingegen ist von den Jodverbindungen nur das

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:



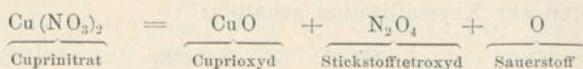
Oxyde des Kupfers.

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:

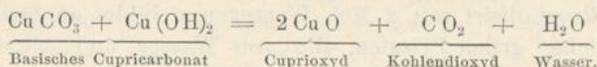


Das aus einer Cuprisalzlösung durch Alkalihydroxyd sich abscheidende Cuprihydroxyd ist in weinsauren Salzen, Glycerin oder anderen organischen Körpern löslich. Eine mit Hilfe von weinsaurem Salz hergestellte alkalische Lösung des Cuprihydroxyds ist als Fehling'sche Lösung bekannt. Dieselbe bleibt beim 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, CuO , entsteht beim Erhitzen von Cuprinitrat bis zur schwachen Rothgluth:



oder beim Glühen von basischem Cupricarbonat:



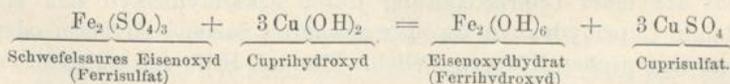
Das Cuprioxyd bildet ein braunschwarzes Pulver, welches bei der Analyse organischer Körper (s. Elementaranalyse) Verwendung findet.

Sauerstoffsalze des Kupfers.

Cuprisulfat. Cuprinitrat. Basisches Cupricarbonat.

Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, *Cuprum sulfuricum*, 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.

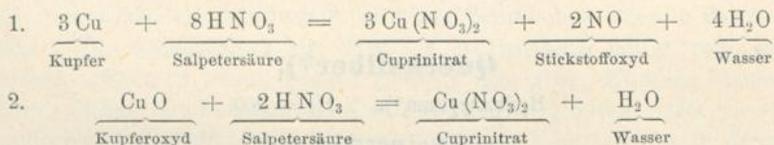
Das Cuprisulfat krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in durchsichtigen, blauen Krystallen, welche an trockener Luft nur wenig verwittern,

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.

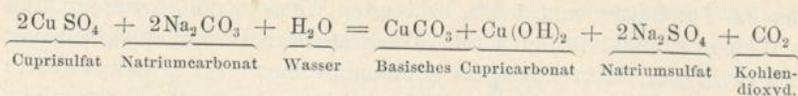
Cuprinitrat, salpetersaures Kupfer, *Cuprum nitricum*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, wird dargestellt durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure:



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, Hg_2Cl_2 , Coccinit eine Jodverbindung.

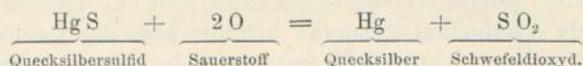
Die Hauptfundorte des Zinnobers sind Almadén in Spanien,

*) 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).

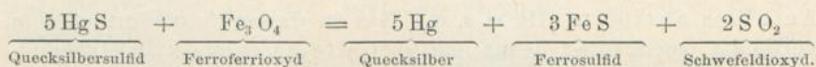
Idria in Krain, einige Gegenden Steiermarks, Kärntens, Ungarns, sowie verschiedene Orte in Peru, Californien und Mexiko.

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

1. Das zinnerhaltige 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 Schwefelisen zurückbleibt:



3. Das zinnerhaltige 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.

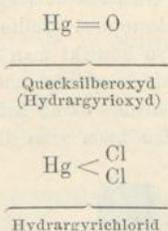
Sauerstoff der Luft verändert reines Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber Quecksilber bis nahe der Temperatur seines Siedepunktes, so überzieht es sich mit einer rothen Schicht von Quecksilberoxyd. Schüttelt man Quecksilber anhaltend mit Wasser, Aether, Chloroform, Terpentinöl, 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.

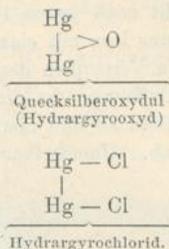
Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird Quecksilber nicht angegriffen; heisse concentrirte Schwefelsäure führt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd je nach der dabei waltenden Temperatur in schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd über. Salpetersäure löst das Metall unter Stickstoffoxydentwicklung 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*-(*Mercurio*-)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, Hg_2Cl_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

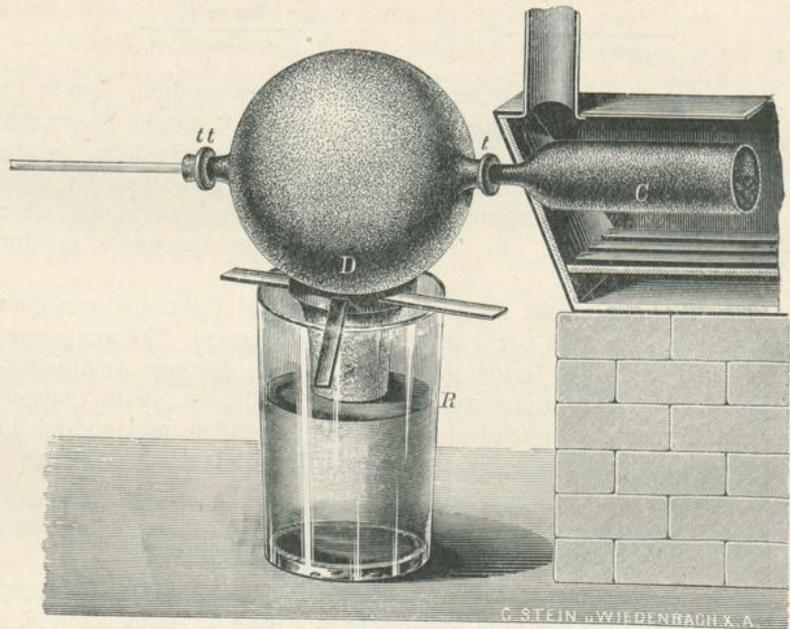
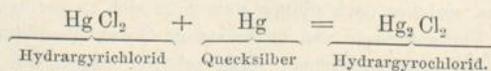


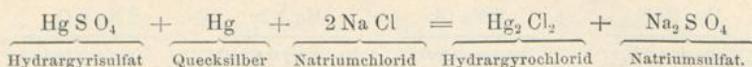
Fig. 54. Apparat zur Darstellung von Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

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:



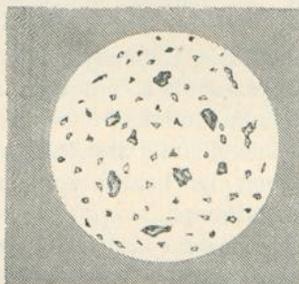
Gewöhnlich benützt man zur Sublimation in den Fabriken ein Gemisch von Hydrargyrisulfat, Quecksilber und Natriumchlorid:



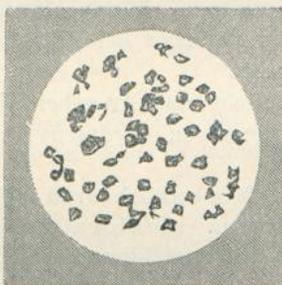
Das durch Sublimation gewonnene Hydrargyrochlorid bildet ein gelblichweisses, bei hundertfünzigfacher Vergrößerung deutlich krystallinisches, fein geschlämmtes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist und beim Erhitzen im Probirrohre sich, ohne



Auf trockenem Wege dargestelltes
Hydrargyrochlorid.
150 fache Vergrößerung.



Auf nassem Wege dargestelltes
Hydrargyrochlorid.
150 fache Vergrößerung

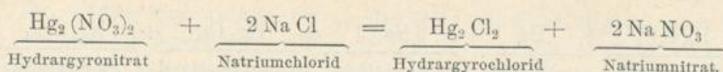


Dampf-Calomel.
150 fache Vergrößerung.

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. 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.

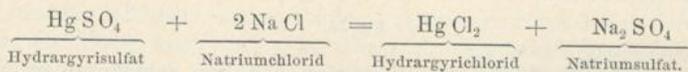
3. Eine dritte Darstellungsart des Hydrargyrochlorids ist eine Vereinigung der beiden vorgenannten, nämlich diejenige mit Hilfe von Wasserdampf.

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).

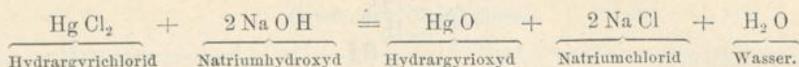
Das solcherart gewonnene Hydrargyrochlorid, Hydrargyrum chloratum vapore paratum, bildet ein weisses, nach starkem Reiben gelbliches Pulver, welches bei 150facher Vergrößerung verzeigte Kryställchen zeigt.

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

Hydrargyrichlorid, Mercurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Hg Cl_2 . Die Darstellung erfolgt fast ausschliesslich in Fabriken durch Sublimation eines Gemenges von Hydrargyrisulfat und seinem halben Gewichte Natriumchlorid:



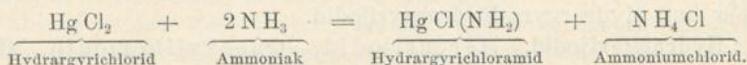
Das Hydrargyrichlorid bildet weisse, durchscheinende, strahligkrystallinische Stücke, welche beim Zerreiben ein weisses Pulver geben, beim Erhitzen im Probirröhre schmelzen und sich verflüchtigen. Hydrargyrichlorid löst sich in 16 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers, 3 Th. Weingeist und 4 Th. Aether. 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:



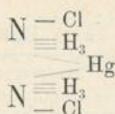
oder als ein Ammoniumchlorid, in welchem 2 Wasserstoffatome durch ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind



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.

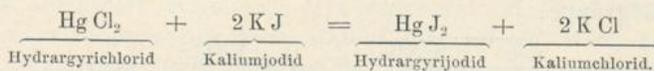
Unter schmelzbarem, weissem Quecksilberpräcipitat wird ein Hydrargyridiammoniumchlorid



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

Hydrargyrojodid, Mercurjodid, Quecksilberjodür, Hydrargyrum jodatum, Hg_2J_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, HgJ_2 , entsteht beim Versetzen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses des letzteren:

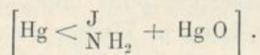


Man giesst eine Lösung von 5 Th. Kaliumjodid in 15 Th. Wasser unter Umrühren in eine solche von 4 Th. Hydrargyriochlorid in 80 Th. Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

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.

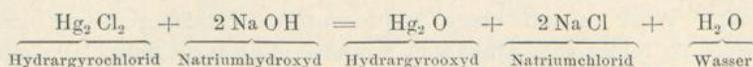
Unter dem Namen Nessler's Reagenz wird eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid unter Beifügung von Kalilauge zum Nachweis von Ammoniak bez. Ammoniumsalzen benutzt. Ammoniak erzeugt in Nessler's Reagenz eine rothbraune Färbung oder einen ebensolchen Niederschlag der Zusammensetzung



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, Hg_2O , wird durch Behandeln von Hydrargyrochlorid mit Natriumhydroxyd dargestellt:



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

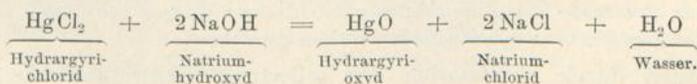
Hydrargyrioxyd, Mercuriooxyd, Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum, HgO . Die Darstellung kann auf trockenem oder nassem Wege geschehen.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 10 Th. Quecksilber werden in der Wärme in 36 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. 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. 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.

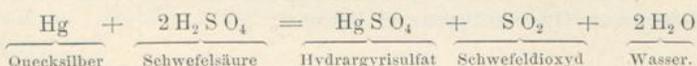
Auch durch Sublimation des schwarzen Schwefelquecksilbers geht dasselbe in die rothe Modifikation des Zinnobers über.

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

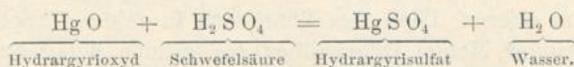
Sauerstoffsalze des Quecksilbers.

Hydrargyrisulfat. Hydrargyronitrat. Hydrargyrinitrat.

Hydrargyrisulfat, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum sulfuricum oxydatum, 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:

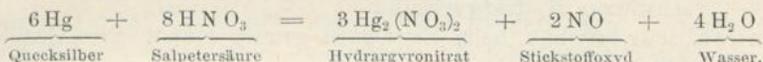


Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Schwefelsäure lässt sich Hydrargyrisulfat erhalten:



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.

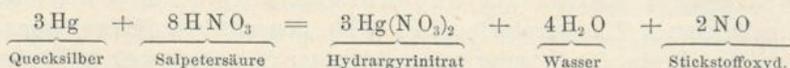
Hydrargyronitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Ueberlässt man kalte verdünnte Salpetersäure mit einem Ueberschuss an Quecksilber der Ruhe, so hat sich nach wenigen Tagen die Oberfläche desselben mit Krystallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul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

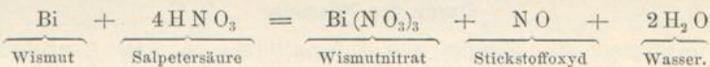
Das Wismut wird zuerst 1530 von Agricola unter dem Namen Bismutum als eigenthümliches Metall beschrieben.

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, Bi_2S_3 , der Wismutocker, Bi_2O_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° 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:

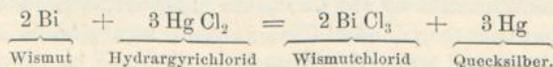


Fügt man viel Wasser zu der Lösung des Wismutnitrats hinzu, so wird ein weisses basisches Salz gefällt.

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, 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

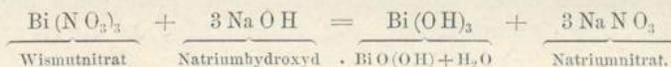
Wismutoxyjodid, Bismutum oxyjodatam, BiOJ , wird als Antisepticum bei eiternden Wunden u. s. w. benutzt. Es bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver.

Darstellung. Man löst 9,5 g krystallisirten Wismutnitrats unter schwachem Erwärmen in 12—15 ccm 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°. —

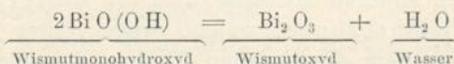
Als Reagenz auf Alkaloide dient eine **Kaliumwismutjodidlösung**, welche, wie folgt, bereitet wird: 15 g basischen Wismutnitrats werden in 200 g Wasser vertheilt, zum Kochen erhitzt, 70 g Kaliumjodid und soviel Salzsäure hinzugefügt, dass eine klare Lösung entsteht.

Oxyde des Wismuts.

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



Beim Erhitzen des Wismutmonohydroxyds hinterbleibt



Wismutoxyd, Bi_2O_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 Bi_2O_2 und der Wismutsäure, Bi_2O_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.

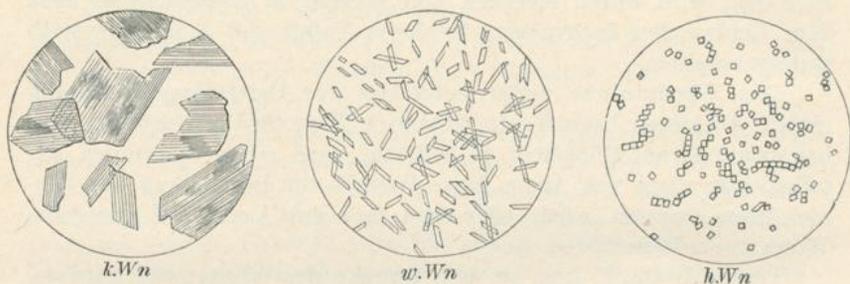
Darstellung. Man füllt einen 500 g-Kolben mit 250 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 (= 33 Proc. HNO_3) und erwärmt auf dem Wasser- oder im Sandbade auf 80°. Hierauf trägt man nach und nach 50 g grob gepulvertes Wismut in kleinen Mengen ein und unterstützt die gegen das Ende sich abschwächende 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 abespült; 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



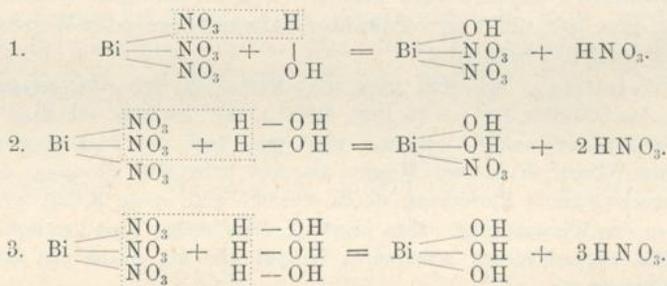
Wismutsubnitrat, aus kalter Lösung gefällt.
120fache Vergrößerung.

Officinelles Wismutsubnitrat, aus 80–90° heisser Lösung gefällt.
120fache Vergrößerung.

Wismutsubnitrat, aus kochend heisser Lösung gefällt.
120fache Vergrößerung.

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, Bi_2S_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° 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 dreiverthigen 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*, 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, Fe_2O_3 (im krystallisirten Zustand Eisenglanz genannt), Brauneisenstein, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$, Magnet Eisenstein Fe_3O_4 . Spath Eisenstein ist eine kohlen saure Eisenoxydulverbindung, Rasen- oder Wieseneisenstein enthält Hydroxyd neben Phosphat und Silicat. Schwefelverbindungen sind der Eisen- oder Schwefelkies, FeS_2 , und der Magnetkies, Fe_7S_8 . Andere seltenere Eisenmineralien sind Arsenikalkies, 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.

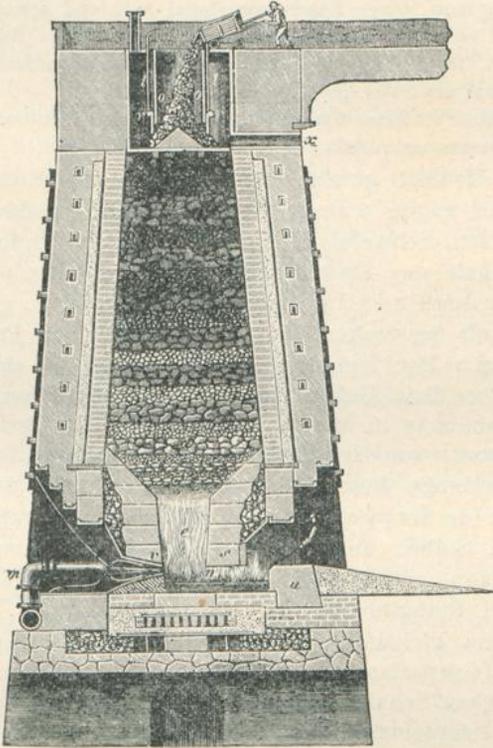


Fig. 57. Hohofen.

Der aus feuerfesten Steinen aufgeführte Ofen birgt den Hohlraum ed o (Fig. 57), den sog. Kernschacht, welcher mit der Gicht ro 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

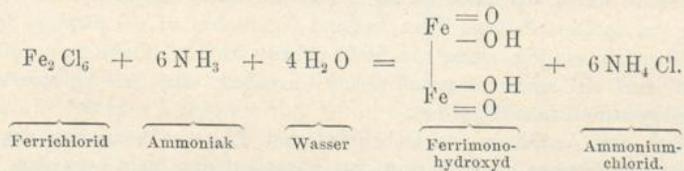
rostet. Beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich auf demselben eine schwarze Schicht, welche sich mit dem Hammer abklopfen lässt und daher Eisenhammerschlag heisst. Dieser Körper besteht aus Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 . Die gleiche Verbindung wird beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas, 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.

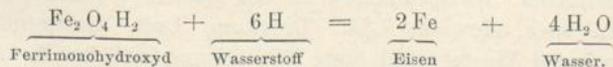
Ferrum pulveratum, Eisenpulver, *Limatura Martis praeparata*, soll aus bestem Stabeisen oder Stahldraht hergestellt werden. Zunächst wird daraus mittelst grosser Feilen eine „Eisenfeile“ bereitet, welche in Stahlmörsern zu einem feinen Pulver zerstoßen wird. Das medicinisch verwendete Eisenpulver soll 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°) in einem Strome durch Calciumchlorid getrockneten Wasserstoffgases:



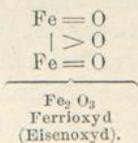
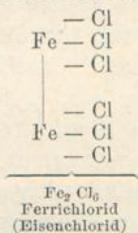
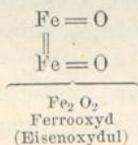
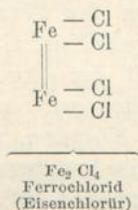
Tritt aus der Röhre kein Wasserdampf mehr aus, so ist die Reduktion beendet, und man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Bleibt

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.

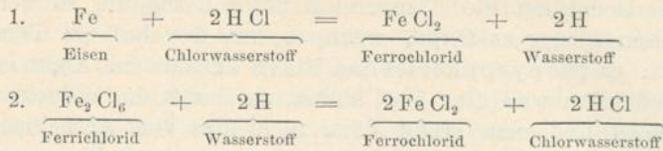
Ferroverbindungen: Ferriverbindungen:



Verbindungen des Eisens mit den Halogenen.

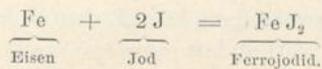
Ferrochlorid. Ferrojodid. Ferrichlorid.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Ferrum chloratum, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_4$ (meist 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 Fe J_2 geschrieben), bildet sich leicht beim Behandeln von in Wasser vertheiltem Eisenpulver mit Jod. Schwaches Erwärmen beschleunigt die Reaction:



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 Milchsucker. Ein solches Gemisch, welches in der Weise bereitet wurde, dass man eine Lösung von bestimmtem Eisenjodürgehalt auf trockenen Milchsucker 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,

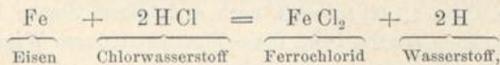
welche sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren. Das an der Luft zerflossene Salz war früher unter dem Namen *Oleum Martis per deliquium* oder *Liquor stypticus-Lofi* gebräuchlich.

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.

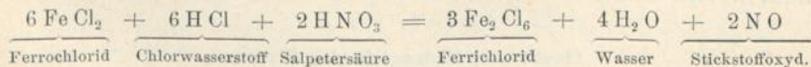
Zur Darstellung desselben erwärmt man 1 Th. Schmiedeeisen (in Form von Draht oder Nägeln) mit 4 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 in einem geräumigen Kolben unter möglichster Vermeidung eines Verlustes so lange, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann noch warm auf ein 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.

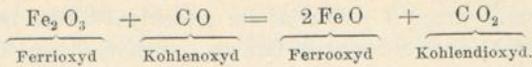
Zur Darstellung des Liquor ferri oxychlorati des Arzneibuches verfährt man folgenderweise:

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.

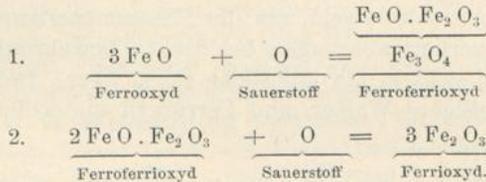
Die Eisenoxychloridlösung bildet eine braunrothe, klare Flüssigkeit, welche in 100 Th. gegen 3,5 Theile Eisen enthält.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

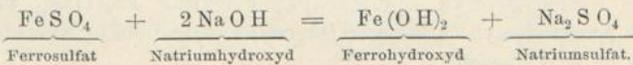
Ferrooxyd, Eisenoxydul, Fe_2O_3 (meist FeO geschrieben), wird als schwarzes Pulver erhalten beim Glühen von Ferrioxyd im Kohlenoxydgasstrom:



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

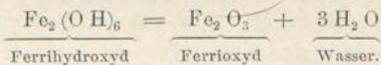


Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4$ (meist $\text{Fe}(\text{OH})_2$ geschrieben), entsteht beim Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge als ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher durch Einwirkung der Luft schnell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



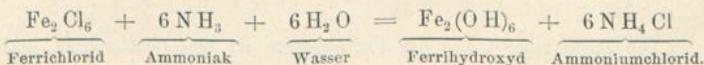
Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 , findet sich in der Natur in metallisch glänzenden Krystallen als Eisenglanz, in rothen oder stahlgrauen Massen mit faserigem Gefüge als Rotheisenstein oder Blutstein (*Lapis haematitis*). Das bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure (s. S. 69) nach dem sog. Nordhäuser 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:

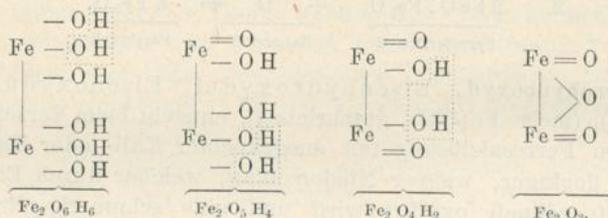


Es bildet so ein rothbraunes Pulver und wird als *Ferrum oxydatum rubrum* in den Officinen geführt.

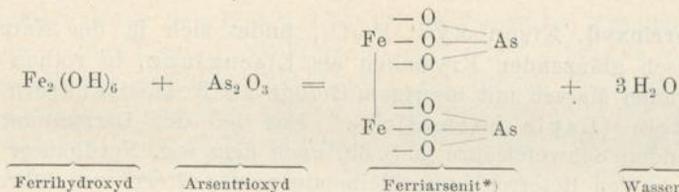
Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Ein Ferrihydroxyd dieser Zusammensetzung wird durch Fällen eines Ferrisalzes mit überschüssigem Ammoniak als rothbrauner Niederschlag erhalten:



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:

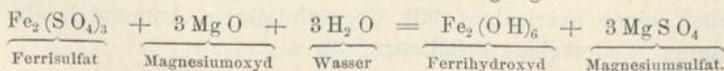


Das Ferrihydroxyd der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ verbindet sich mit Arsenitrioxyd (arseniger Säure) zu unlöslichem, arsenigsaurem Eisenoxyd (Ferriarsenit):



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 Eisenoxyd-Lösung 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:

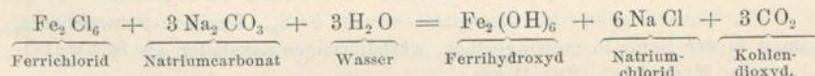


*) Die Zusammensetzung des Ferriarsenits ist eine wechselnde und hängt von der Temperatur und der Concentration der zur Fällung benutzten Lösungen ab.

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.

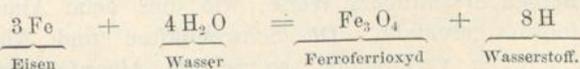
Der durch Natriumcarbonat in Ferrichloridlösung entstehende Niederschlag ist Ferrihydroxyd, während Kohlensäure entweicht:



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.

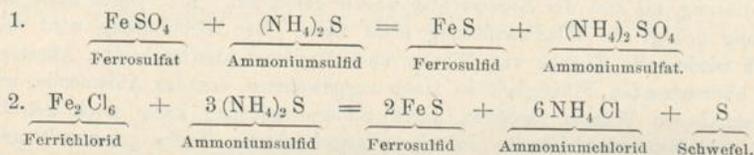
Ferroferrioxyd, Eisenoxyduloxyd, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$, kommt in der Natur in glänzenden, schwarzen, oktaëdrischen Krystallen oder in körnig-krystallinischen oder derben Massen als Magneteseisenstein vor. Auf künstlichem Wege erhält man Ferroferrioxyd beim Leiten 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, 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, Fe_2S_3 , entsteht als gelbliche Masse beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrosulfid und Schwefel bis zur schwachen Rothgluth.

Ein Schwefeleisen der Zusammensetzung 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), FeSO_4 , krystallisirt mit 7 Molekülen Wasser und kommt in mehrfacher Form in den Handel.

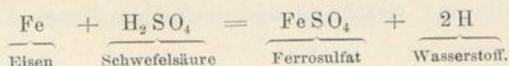
Der rohe Eisenvitriol, Grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrum sulfuricum crudum, Vitriolum Martis, wird im Grossen dargestellt, indem man Eisenabfälle in roher verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung nach dem Klären zur Krystallisation abdampft. In grossem Maassstabe werden aber auch die Eisenkiese 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.

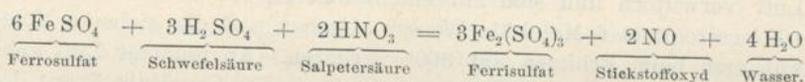
Zur Darstellung des Ferrum sulfuricum siccum, des entwässerten Ferrosulfats, werden 100 Th. des krystallisirten Ferrosulfats in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis sie 35 bis 36 Theile an Gewicht verloren haben. Man

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.

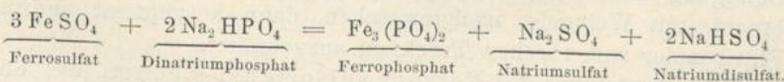
Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, *Ferrum sulfuricum oxydatum*, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. In festem Zustand bildet das Ferrisulfat eine schnell Feuchtigkeit anziehende, zu einem röthlichgelben Sirup zerfliessende, krystallinische Masse. In wässriger Lösung war es früher unter der Bezeichnung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

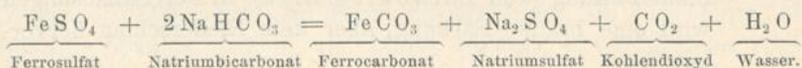


Ferriphosphat, phosphorsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, entsteht als weisser, wasserhaltiger Niederschlag durch Fällen einer Ferrichloridlösung mit Dinatriumphosphatlösung.

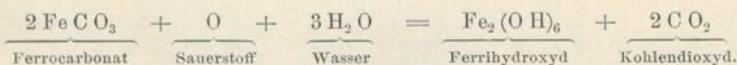
Ferripyrophosphat, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, Ferrum pyrophosphoricum, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, wird durch Fällen von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat als ein weisses Pulver erhalten. Dasselbe ist nicht löslich in Wasser, leicht aber in einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat 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.

Ferrocacbonat, kohlenensaures Eisenoxydul, 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 kohlenensaure Eisenoxydul alsbald unter Abgabe von Kohlensäure zerlegt wird, versetzt man es, um es haltbarer zu machen, mit Zucker. Ein solches medicinisch verwendetes, zuckerhaltiges kohlenensaures Eisenoxydul 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 Ferrocacbonat 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.

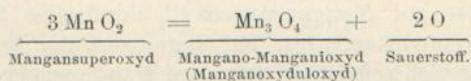
Verbindungen. Das Mangan bildet, wie das Eisen, zwei Reihen Salze, die Mangano- und die Manganisalze. Beide leiten sich vom vierwerthigen Mangan ab; in ersteren sind 2 Atome Mangan im Molekül vorhanden, die mit je 2 Werthigkeitseinheiten unter sich verbunden sind, in den Manganverbindungen ebenfalls 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.

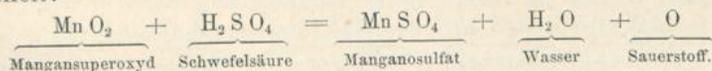
Mangansuperoxyd. Mangansuperoxydhydrat. Kaliummanganat. Kaliumpermanganat.

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.

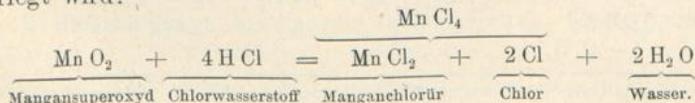
Der Braunstein giebt beim Erhitzen Sauerstoff ab und geht in Mangano-Manganioxyd über:



Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt:

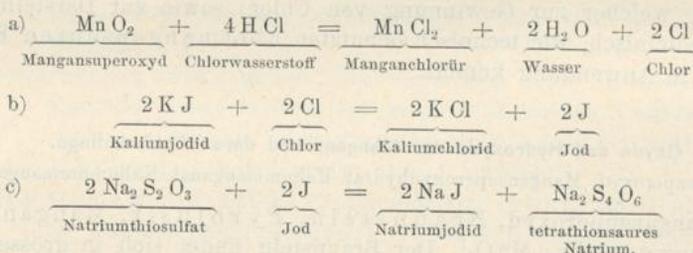


Chlorwasserstoffsäure, mit Braunstein behandelt, giebt Mangan-tetrachlorid, welches beim Erwärmen unter Entbindung von Chlor zerlegt wird:



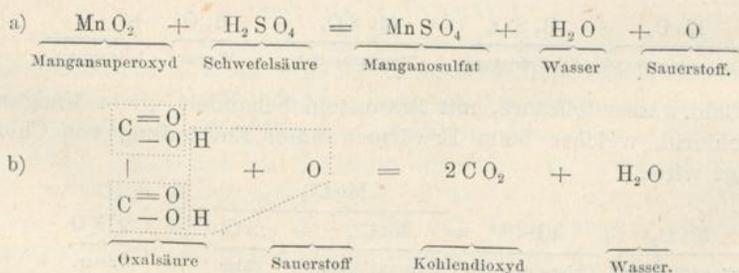
Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern je nach seiner Herkunft und der Sorgfalt bei seiner bergmännischen Gewinnung von verschiedenem Procentgehalt. Ein 80 Proc. Mangansuperoxyd haltender Braunstein wird für eine hinreichend gute Handelssorte erachtet. Man kann den Mangansuperoxydgehalt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



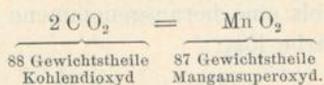
Kennt man den Gehalt der Natriumthiosulfatlösung, so findet man durch Rechnung den Gehalt an Mangansuperoxyd, indem zufolge vorstehender Reaktionen 2 Gewichtstheile krystallisirten Natriumthiosulfats ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) 1 Gewichtstheil Mangansuperoxyd entsprechen.

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:



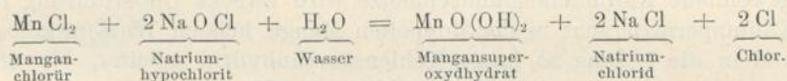
Zur Ausführung dieser Methode wägt man etwa 1 g fein gepulverten Braunstein ab, versetzt mit einem Ueberschuss an Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt und sodann mit Schwefelsäure. Nach beendigter Reaktion bestimmt man die Menge unersetzer Oxalsäure (durch Titiren mit Kaliumpermanganat [siehe später])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

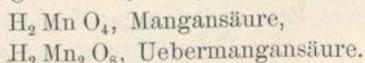


Der in den Chlorkalkfabriken zur Chlordarstellung verwendete Braunstein kann „regenerirt“ werden, indem man in die gebildete Manganchlorürlösung nach dem Vermischen mit überschüssiger Kalkmilch Luft einpresst. Es entsteht hierbei ein weisser Niederschlag der Zusammensetzung Ca Mn O_3 , welcher mit Salzsäure 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:



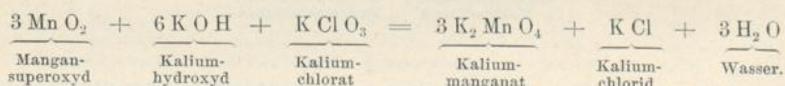
Von einem sechswerthigen Mangan sind ferner Sauerstoff-, bez. Hydroxydverbindungen bekannt, zwar nicht im freien Zustande, wohl aber in Verbindung mit Metallen. Diese Verbindungen sind als Salze einer Mangansäure, bez. Uebermangansäure aufzufassen und leiten sich von folgenden Hydroxyden ab:



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

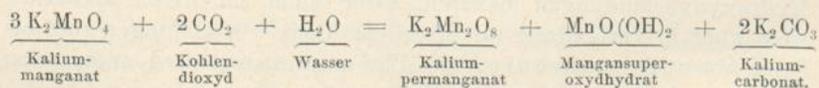
von Braunstein mit Salpeter eigenthümliche Farbenerscheinungen auftreten und wasserlösliche Körper erzielt werden, reicht bis in das 17. Jahrhundert zurück. Scheele bezeichnete die solcherart erhaltene Manganschmelze dieser Farbenerscheinungen wegen als Chamäleon minerale. Heute wird unter dem Namen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

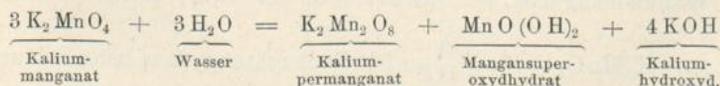


Man gießt die Masse auf eine Eisenplatte, zerkleinert nach dem Erkalten und zieht mit Wasser aus. Die durch Glaswolle oder Asbest filtrirte Lösung wird unter Vermeidung von Luftzutritt im Vakuum schnell eingedunstet, worauf sich das Kaliummanganat in dunkelgrünen, rhombischen Krystallen abscheidet. Lässt 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:

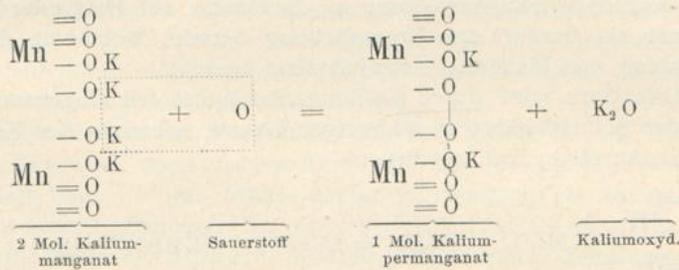


Schon längere Zeit andauerndes Kochen der Kaliummanganatlösung genügt, um eine Ueberführung in das Permanganat zu bewirken:

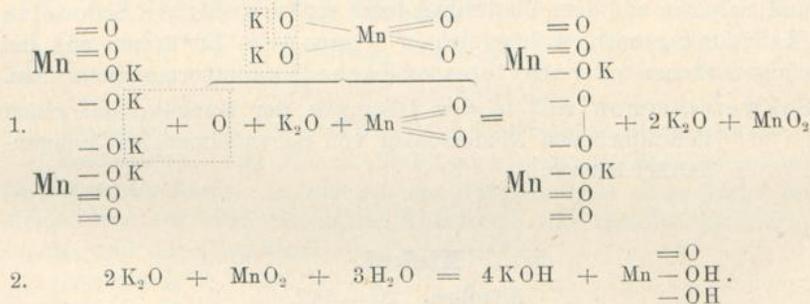


Auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Brom veranlassen eine Ueberführung des mangansauren in das übermangansaure Salz. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

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:

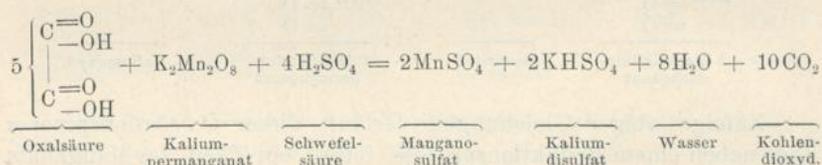


Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches das sich abspaltende Kaliumhydroxyd bindet, wird die Reaktion beschleunigt.

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, NiAs₂.NiS₂.

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, 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 ($\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) her-

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.

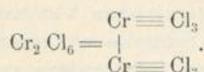
Vorkommen. Das Chrom findet sich gediegen nicht in der Natur. Das wichtigste Chrommineral ist der Chromeisenstein, $\text{FeCr}_2\text{O}_4 = (\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, welcher besonders im Ural, aber auch in Norwegen, Pennsylvanien und Neu-Caledonien vorkommt. Seltener Chromerze sind das Rothbleierz, PbCrO_4 und der Chromöcker, Cr_2O_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.

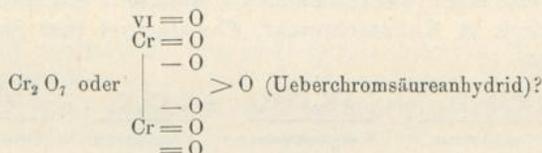
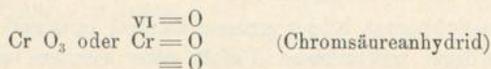
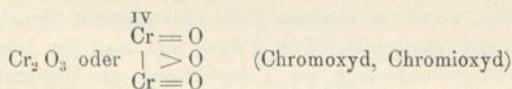
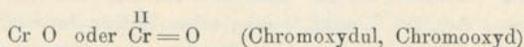
Eigenschaften. Das Chrom bildet ein graues, krystallinisches, sehr schwer schmelzbares Metall vom spec. Gew. 6,8. Es läuft beim Erhitzen an, wird aber erst im Sauerstoffgas bei hoher Temperatur oxydirt. Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst, desgleichen von verdünnter Schwefelsäure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

Mit dem Chlor vereinigt sich Chrom zu zwei verschiedenen

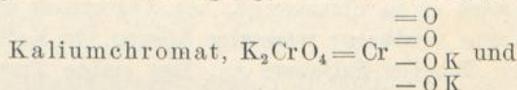
Verbindungen, dem Chromchlorür (Chromoehlorid), Cr Cl_2 , und dem Chromchlorid (Chromichlorid),



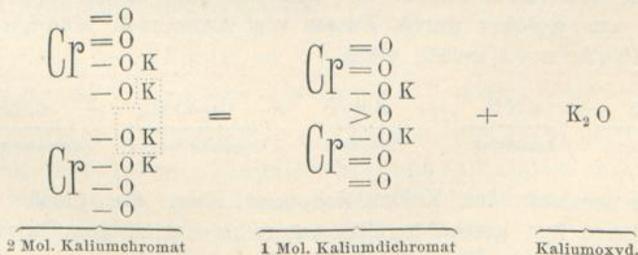
Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Chrom zu folgenden Verbindungen:



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:

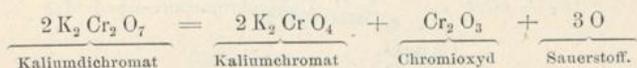


Kaliumdichromat, doppelt chromsaures Kalium, saures chromsaures Kalium, Kalium bichromicum, Kalium chro-

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

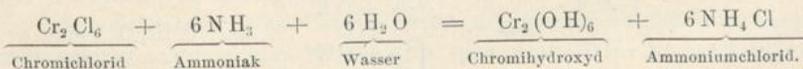
Ein Gemisch von fein gepulvertem Chromeisenstein, Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat wird geglüht, die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Hinzufügung von Salpetersäure zur Krystallisation eingedampft. Man kann auch den Chromeisenstein, nachdem er zunächst für sich geglüht und fein 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° in $1\frac{1}{4}$ Th. Wasser.

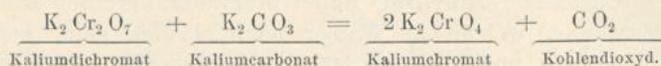
Durch Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff, organische Körper, wie Alkohol u. s. w.) wird es in Chromoxyd, bez. Chromisalz übergeführt. Säuert man eine verdünnte wässrige Lösung von Kaliumdichromat mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu und erwärmt, so geht die gelbrothe 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.

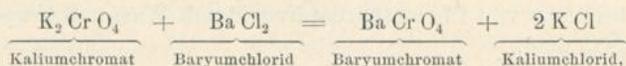
Kaliumchromat, chromsaurer Kalium, Kalium chromicum flavum, K_2CrO_4 . Zur Darstellung löst man 2 Th. Kaliumdichromat

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, Cr O_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:

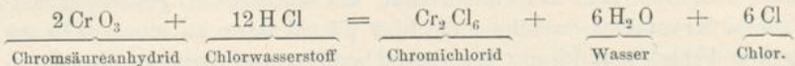


Man giesst die Flüssigkeit ab, erwärmt auf gegen 80° , versetzt noch mit 30 cem conc. Schwefelsäure und allmählich mit so viel Wasser, dass etwa sich ausscheidendes Chromsäureanhydrid wieder gelöst wird und dampft zur Krystallisation ab.

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° 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 (Platin-schwamm, 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° .

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.

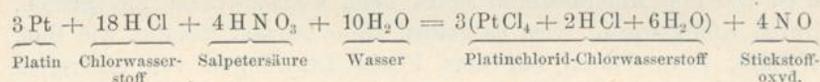
Das Platin findet zur Herstellung mancher Geräthschaften für das chemische Laboratorium (Platintiegel, -schalen, -draht, -löffel, -blech) und für chemische Fabriken (Abdampfschalen und Retorten in Schwefelsäurefabriken) vielfache Anwendung. Der Platinschwamm hat die Fähigkeit, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft an seiner Oberfläche zu verdichten und vermag deshalb stark oxydirende Eigenschaften zu entfalten. Lässt man Wasserstoffgas auf Platinschwamm aufströmen (Döberreiner'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, Sn O_2 , besonders in Cornwallis (England), Banca, Malacca (Ostindien), Peru, Australien, seltener in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies, 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° 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° 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*).

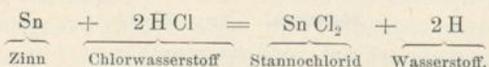
Das Zinn findet eine sehr vielseitige Verwendung. Die Zinnfolie dient zum Umhüllen verschiedener Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände. Mit einem Zinnüberzug versehen (verzinnt) werden leicht oxydirbare Metalle, wie Kupfer, Eisen, Blei u. s. w. und daraus Kessel, Pfannen, Leitungsröhren u. s. w. hergestellt. 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).

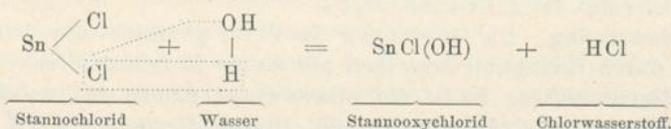
Von dem Zinn sind zwei Reihen von Verbindungen bekannt, in welchen es als zweiwerthiges (Stannoverbindungen) oder vierwerthiges Metall (Stanniverbindungen) auftritt.

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:

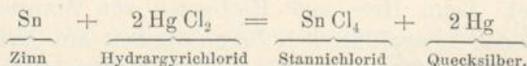


Das Salz krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich in salzsäurehaltigem Wasser leicht und klar lösen. Von viel Wasser wird das Stannochlorid unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes zerlegt:



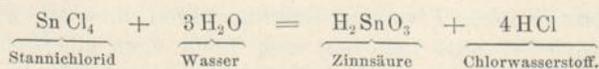
Das Stannochlorid findet als kräftiges Reduktionsmittel häufige Anwendung in der chemischen Industrie, besonders in der Färberei. Eine stark salzsaure Lösung des Zinnchlorürs wird nach dem Deutschen Arzneibuch als Reagenz auf Arsen (s. Arsen S. 102) benutzt.

Stannichlorid, Spiritus fumans Libavii, 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.

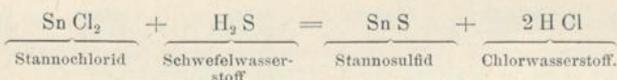
leicht gelöst zu werden: es ist Metazinnsäure, welche die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Zinnsäure hat, gebildet worden.

Die Metazinnsäure entsteht auch bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure.

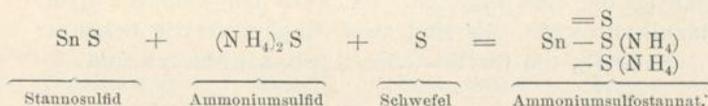
Sämmtliche Stannihydroxyde liefern beim Glühen Zinnoxid.

Schwefelverbindungen des Zinns.

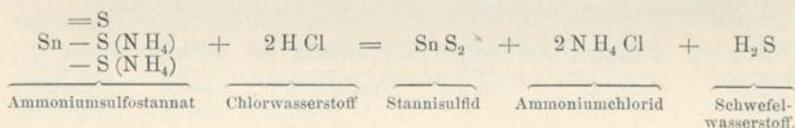
Stannosulfid, Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn, SnS , wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Stannoehloridlösung:



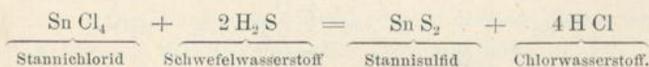
Der Niederschlag wird beim Behandeln mit Schwefelammon und Schwefelblüthe zu Ammoniumsulfostannat gelöst:



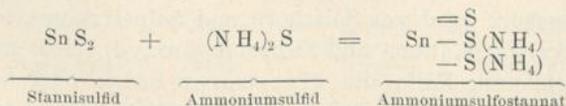
aus welcher Lösung auf Hinzufügen verdünnter Mineralsäure Stannosulfid gefällt wird:



Stannisulfid, Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, 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.