D. Verbindungen der dritten Ordnung.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Verbindungen zweiter Ordnung; zu ihnen gehören die Doppelsalze. Am bekanntesten sind die Doppelsalze, welche durch Vereinigung zweier Sauerstoffsalze entstehen. Gewöhnlich sind es Verbindungen zweier Salze mit derselben Säure, während die Basen verschieden sind.

Kali-Alaun. Schwefelsaure Kali-Thonerde.

Alumen. Alun. Alum.

Syn.: Kali aluminoso-sulfuricum. Sulfas aluminico-kalicus. Alaun.

Formel. $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$. Aeq. = 474,5.

Geschichtliches. Des Alauns erwähnt schon Herodot (als *στυπτηρία*). Den gebrannten Alaun lehrte Geber bereiten.

Vorkommen. Der Alaun findet sich in der Natur gebildet, besonders in solchen Gegenden, wo schweflige Säure und die daraus durch Oxydation hervorgehende Schwefelsäure auf Thonerde und kalihaltige Gesteine wirken können. Dieses ist fast immer der Fall in der Nähe von Vulkanen.

Darstellung. Der Alaun wird fabrikmässig dargestellt. Die Darstellung ist in verschiedenen Gegenden verschieden nach der Natur des Materials, welches benutzt werden kann. In der Regel benutzt man thonerdehaltige Fossilien, welche zugleich Kohle und Schwefelkies beigemengt enthalten (Alaunerde und Alaunschiefer). Durch einen Röstungs-Process, der durch Liegen des Materials in grossen Haufen oder auch durch Anzünden eingeleitet wird, oxydirt sich der Schwefelkies und es erzeugt sich Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure, welche die Thonerde aus dem Alaunbereitungsmaterial und zugleich das Eisen auflösen. Nachdem die Röstung vollendet ist, laugt man die Erde mit Wasser aus und concentrirt die Flüssigkeit durch Eindampfen, setzt dann Kalisalze (gewöhnlich schwefelsaures Kali oder Chlorkalium) zu und lässt sie erkalten. Der Alaun fällt als ein krystallinisches Pulver (Alaunmehl) nieder, wird mit kaltem Wasser abgewaschen,

in siedendem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Erklärung. Das leichtere oder schwierigere Verwittern des Eisensulfurets ist schon früher erwähnt worden. Es erzeugt sich durch Verwitterung des Eisenbisulfurets Eisenvitriol nnd freie Schwefelsäure oder, wenn bei dem Oxydationsprocess, wie häufig der Fall, bedeutende Erhitzung stattfindet, auch schweflige Säure, welche beide auf die Thonerde des Materials wirken und schwefelsaure Thonerde bilden. Durch die längere Lufteinwirknng oxydirt sich der Eisenvitriol zu schwefelsaurem Eisenoxyd und dieses wird nach und nach durch die Thonerde des Materials ebenfalls zersetzt, indem sich Eisenoxyd abscheidet und schwefelsaure Thonerde bildet. Es hängt daher sehr von den Umständen und der Zeit ab, wie die aus dem Rösthaufen erhaltene Lauge beschaffen ist, ob sie mehr oder minder eisenhaltig erscheint; ganz reine schwefelsaure Alaunerde ist es aber nie, sondern ausser dem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd enthält sie auch noch schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Talkerde. Nach dem Concentriren und Absetzenlassen entsteht bei'm Versetzen derselben mit Kalisalzen ein Niederschlag von Alaun, welcher ein schwerlösliches Salz ist und sich durch Ruhe pulverförmig ausscheidet, während die übrigen leicht löslichen Salze, namentlich Eisen- und Talkerdesalze, in der Mutterlauge bleiben. Es ist hierbei gleich, ob man Chlorkalium oder schwefelsaures Kali anwendet, da sich aus dem Chlorkalium und schwefelsauren Eisenoxyd durch Austausch der Bestandtheile, Eisenchlorid und schwefelsaures Kali erzeugt, welches zur Bildung des Alauns nothwendig ist.

Der sogenannte Alaunstein ist ein basischer Alaun, welcher nach dem Rösten eine Lauge gibt, die ohne Kalizusatz durch Krystallisiren Alaun absetzt. Hier ist durch den Röstungsprocess ein Antheil Alaunerdehydrat aus dem Alaunstein abgeschieden und der sonst unlösliche basische Alaun dadurch in löslichen gewöhnlichen Alaun umgewandelt worden.

Auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thon entsteht schwefelsaure Thonerde, die durch Zusatz von schwefelsaurem Kali in Alaun verwandelt wird.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in farblos durchsichtigen regelmässigen Octaëdern, welche indess meist als 4seitige

Pyramiden erscheinen, da ihre andere Hälfte in der Salzkruste verborgen liegt. Der Alaun ist geruchlos, schmeckt süsslich säuerlich zusammenziehend und hat ein spec. Gew. = 1,7. Er bedarf bei 12° C. 13 Theile Wassers zur Lösung und bei 75° C. nur $^1/_{10}$ seines Gewichts; die Lösung reagirt sauer. In Weingeist ist er unlöslich. An der Luft beschlagen die Alaunkrystalle mit einem weissen Pulver und bei'm Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, welches nach und nach entweicht.

Unter dem Namen römischer Alaun, Alumen romanum, kommt ein Alaun im Handel vor, der zu Tolfa im Kirchenstaate aus dem Alaunstein gewonnen wird. Er ist gewöhnlich röthlich gefärbt, von Eisenoxyd herrührend, das sich mit dem Alaun bei'm Krystallisiren abscheidet. Wird der römische Alaun in Wasser gelöst, so bleibt dasselbe zurück und die Lauge liefert einen reinen eisenfreien Alaun durch abermaliges Krystallisiren.

Prüfung. Der Alaun enthält meist ein wenig Eisenoxyd, welches durch den blauen Niederschlag erkannt wird, den Kaliumeisencyanür in seiner Lösung erzeugt. Von diesem Eisengehalte kann man den Alaun durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen befreien. Die schwefelsaure Thonerde bildet mit dem schwefelsauren Ammoniak einen Alaun, welcher dem oben beschriebenen Kali-Alaun vollkommen ähnlich ist und denselben in den meisten technischen Beziehungen ersetzen kann, nicht aber in der pharmaceutischen Anwendung. Einen ammoniakhaltigen Alaun erkennt man bei'm Zusammenreiben des Pulvers mit Aetzkalilauge an der Entwickelung von Ammoniakdämpfen.

Anwendung. Den Alaun benutzt man innerlich und äusserlich, sowohl in Substanz als in Auflösungen; ferner zur Darstellung des gebrannten Alauns und der reinen Thonerde. Von grosser Wichtigkeit ist die Benutzung des Alauns in der Färberei zum Beitzen und in der Weissgerberei.

Gebrannter Alaun.

Alumen ustum. Alun brulé. Burnt Alum.

Formel = $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.

Darstellung. Reiner Kalialaun wird in einem irdenen Tiegel, der wenigstens 20mal so viel fassen kann, als man Alaun brennt,

über gelindem freien Feuer so lange erhitzt, bis er in eine poröse trockne weisse Masse verwandelt ist.*)

Erklärung. Der Alaun verliert durch Erhitzen sein Krystallwasser, bläht sich sehr dabei auf, während eine wasserfreie Verbindung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde zurückbleibt. Ammoniak-Alaun kann hierzu nicht benutzt werden, da bei'm Erhitzen desselben auch das schwefelsaure Ammoniak und die SO^3 der $Al^2O^3,3SO^3$ entweichen und reine Al^2O^3 hinterbleiben würde.

Eigenschaften. Der gebrannte Alaun stellt eine blendend weisse, sehr lockere leichte Masse dar, ist geschmacklos und unlöslich in Wasser. Durch längeres Liegen oder Berühren mit Wasser wird er wieder löslich und stellt dann nach dem Abdampfen der Lösung wieder gewöhnlichen Alaun dar.

Anwendung. Zum äusserlichen Gebrauche als Aetzmittel.

Man erkennt den Alaun an dem weissen Niederschlage von Thonerdehydrat, welchen Aetzammoniak in der Lösung desselben hervorbringt; die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Verdunsten und Glühen schwefelsaures Kali zurück.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Ammonio-Natrum phosphoricum. Phosphate de soude et d'ammoniaque.

Syn.: Phosphorsalz. Sal urinae nativum seu fusibile. Sal microcosmicum.

Formel = $NaO, H^4NO, HO, cPO^5 + 8HO$. Aequivalent = 209.

Vorkommen. Im gefaulten Harn des Menschen und der Säugethiere; im afrikanischen Guano, als sogenannter Stercorit.

Darstellung. Man sättigt einen Theil Knochenphosphorsäure mit kohlensaurem Natron, einen zweiten gleichgrossen Theil derselben mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, vermischt beide Flüssigkeiten, fügt etwas überschüssiges Aetzammoniak zu, lässt 24 Stunden stehen, trennt die klare Lösung von den abgeschiedenen phosphorsauren Erdalkalien und dampft sie zur Krystallisation ein, wobei man zuletzt die Flüssigkeit mit Aetzammoniak wieder deutlich alkalisch macht.

Die von Berzelius angegebene Methode, 6 Theile officinelles phosphorsaures Natron mit 1 Theil Salmiak zu mischen und aus wässriger Lösung krystallisiren zu lassen, liefert ein kochsalzhaltiges Präparat, dessen Eigenschaft, bei'm Erhitzen zu verknistern, es zu Löthrohrproben untauglich macht.

---

*) Geber's Vorschrift lautet: Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus.

Erklärung. Die folgende Gleichung erläutert die Bildung des Phosphorsalzes:

$$(PO^5 + 2H^3N) + (PO^5 + 2(NaO,CO^2) + 20HO$$
$$= 2(NaO, H^4NO, HO, PO^5 + 8HO) + 2CO^2.$$

Eigenschaften. Das Phosphorsalz krystallisirt in wasserhellen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, die an der Luft oberflächlich verwittern, kühlend ammoniakalisch salzig schmecken, sich leicht in Wasser lösen nnd dabei etwas Ammoniak verlieren. Es schmilzt sehr leicht. Bei behutsamem Erhitzen verliert es sein Ammoniak und 8 Aequivalente Wasser; es hinterbleibt NaO, 2HO, cPO^5, die Silberlösung gelb fällend. Bei stärkerer Hitze verliert es alles Wasser und geht in metaphosphorsaures Natron = NaO,aPO^5 über, welches zu durchsichtigem Glase schmilzt.

Prüfung. Wie die des phosphorsauren Natrons und phosphorsauren Ammoniaks.

Anwendung. Zu Löthrohrproben, gleichwie Borax, (Phosphorsalzperlen).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum sulphurico-ammoniatum. Sulfate de Cuivre ammoniacal. Ammoniated Copper.

Syn.: Cuprum ammoniacale seu ammoniatum. Schwefelsaures Cuperammoniumoxyd-Ammoniak.

Formel = $H^3N,CuO + H^4NO,SO^3 = CuH^3NO + H^4NO,SO^3$.
Aequivalent = 122,75.

Entdecker. Weissmann, 1757. Das jetzige Darstellungs-Verfahren lehrte Acoluth 1799.

Darstellung. In concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit löst man so viel schwefelsaures Kupferoxyd, als davon aufgenommen wird und filtrirt, wenn es nothwendig sein sollte. Die Lösung übergiesst man in einem zu verstopfenden Gefässe so mit ihrem gleichen Volumen starken Weingeist, dass er an der Innenwand herunterfliesst, sich aber nicht mit der Lösung mischt und lässt das Ganze einige Tage ruhig stehen, bis sich schöne Krystalle gebildet haben, welche von der Flüssigkeit getrennt, zwischen vielfachen Lagen Löschpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man kann die ammoniakalische Lösung des Kupfervitriols auch mit dem Weingeist schütteln, nur erhält man in diesem Falle kleine, schwieriger zu trocknende Krystalle.

Erklärung. Wenn Kupfervitriol in Aetzammoniak gelöst wird, so scheidet sich im ersten Augenblicke Kupferoxydhydrat aus,

welches aber sogleich von überschüssigem freien Aetzammoniak wieder aufgelöst wird, so dass man in der Flüssigkeit eine concentrirte Auflösung des Salzes hat. Durch Verdunsten würden sich ohne Entweichung des Ammoniaks keine Krystalle erhalten lassen, daher man das Lösungsmittel ändert, um Krystalle zu erhalten. Der über die Lösung geschichtete Weingeist entzieht dieser nämlich das Wasser und bei der Ruhe, in welcher dieses vorgeht, treten die Atome des Salzes, das seines Lösungsmittels beraubt wurde, zu schönen Krystallen zusammen, welche, weil das Ammoniak nur locker gebunden ist, ohne Wärmeunterstützung zu trocknen sind.

Eigenschaften. Das Salz, nach der ersten Methode bereitet, krystallisirt in sehr ansehnlichen geschoben vierseitigen Säulen, welche durch Abstumpfung der Seitenkanten unregelmässig sechsseitig erscheinen und von dunkelblauer Farbe sind. Das mit Alkohol durch Schütteln gefällte Salz bildet ein Haufwerk kleiner glänzender Nadeln von etwas heller blauen Farbe. Es riecht ammoniakalisch und schmeckt unangenehm metallisch. Ein Theil Salz erfordert $1\frac{1}{2}$ Theile kalten Wassers zur Lösung; diese ist schön lasurblau gefärbt und reagirt alkalisch. Im Weingeist ist es unlöslich. An der Luft zerfällt das Salz unter Ammoniakverlust zu einem grünen Pulver $= H^4NO,SO^3 + 4CuO,SO^3 + xHO$. Auf 149° C. erhitzt, hinterlässt es ein grünes Pulver $= H^3N,CuO,SO^3 = CuH^3NO,SO^3$ (schwefelsaures Cuprammoniumoxyd) d. h. schwefelsaures Ammoniumoxyd, in welchem H durch Cu ersetzt ist.

Prüfung. Das Salz, welches die angegebenen Eigenschaften zeigt, ist als untadelhaft anzunehmen und bedarf keiner weiteren Prüfung, als der Auflösung im Wasser, wobei sich kein unlöslicher Rückstand und zeigen darf.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak wird innerlich in Pulverform gegeben.

Man erkennt es durch Zusammenreiben mit Kalihydrat an dem hierdurch freiwerdenden Ammoniak. Wird eine Auflösung des Salzes mit Schwefelsäure neutralisirt, so verhält sich die Lösung wie das einfach-schwefelsaure Kupferoxyd gegen die meisten Reagentien; nur durch Kalilauge wird es nicht gefällt, da das vorhandene Ammoniak die Fällung des CuO hindert.

Basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Syn.: Mercurius solubilis Hahnemanni. Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni. Oxyde de mercure noir d'Hahnemann. Oxydum hydrargyrosum cum nitrate ammonico

Formel. $H^4NO,3Hg^2O,NO^5$, welche auf mannigfache Weise umgeschrieben werden kann, z. B $=H^3Hg^2NO,2Hg^2O,NO^5,HO$, wonach das Präparat ein basisches Salz ist, aus einem Aequivalent Salpetersäure, 2 Aequivalenten Quecksilberoxydul und einem Aequivalent Ammoniumoxyd bestehend, in welchem letzteren ein Aequivalent Wasserstoff durch 2 Aequivalente Quecksilber ersetzt ist. Oder auch $= Hg^2H^2N,2Hg^2O,NO^5 + 2HO$, d. h. basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Quecksilberamidür und andere hypothetische Formeln.

Aequivalent der Hahnemann'schen Quecksilberoxydul-Verbindung = 704.

Darstellung. Die verschiedenen Pharmacopöen geben verschiedene Vorschriften dazu. Die 6. Ausgabe der preussischen Pharmacopöe lässt 9 Unzen und 2 Drachmen Liq. hydrargyr. nitrici oxydulat., (welche 1 Unze krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul enthalten, aufgelöst in 8 Unzen Wasser unter Zusatz von 3½ Scrupel officineller Salpetersäure und so viel Wasser, dass das spec. Gew. = 1,100 wird) mit 24 Unzen Wasser mischen und unter beständigem Umrühren das Gemisch aus ½ Unze Liq. ammonii caustici von 0,960 spec. Gew. und 4 Unzen destillirtem Wasser hinzutröpfeln, den Niederschlag sogleich auf ein Filtrum bringen, hier mit 5 Unzen Wasser abwaschen, dann zwischen Fliesspapier pressen und an einem schattigen Orte, unter Vermeidung der Wärme trocknen, zerreiben und das rein schwarze Pulver (pulvis nigerrimus) in einem geschwärzten Glase wohlverstopft vorsichtig aufbewahren.

Andere Vorschriften weichen darin von der eben gegebenen ab, dass sie unbestimmte Mengen der zu mischenden Stoffe vorschreiben, es namentlich dem Arbeitenden überlassen, wie viel er Aetzammoniakflüssigkeit zufügt.

Erklärung. Das Präparat wird durch einen Gehalt an Quecksilberoxydsalz als Medicament unbrauchbar, in ähn-

licher Weise, wie Calomel durch einen Gehalt an giftigem Quecksilbersublimat als Arzneimittel untauglich wird. Alle peinlichst einzuhaltenden Vorsichtsmassregeln laufen darauf hinaus, diese Beimengung zu vermeiden. Man hat deshalb

1) Liquor hydrargyri nitrici oxydulati völlig frei von salpetersaurem Quecksilberoxyd herzustellen, bei Bereitung desselben namentlich jede Erwärmung zu vermeiden und die zur Auflösung bestimmten Krystalle vorher höchst fein zu zerreiben, dann mit Wasser anzureiben und nun erst tropfenweise die Salpetersäure zuzugiessen, bis völlige Lösung eingetreten ist;

2) hat man zu vermeiden, dass sich eine grössere Menge salpetersaures Ammoniumoxyd bilde, als eben nöthig ist; nach der Gleichung

$$3(Hg^2O,NO^5) + 3H^3N + 3HO = (H^4NO,3Hg^2O,NO^5) + 2(H^4NO,NO^5)$$

sind auf 3 Aequivalente normales salpetersaures Quecksilberoxydul 3 Aequivalente Ammoniak nöthig. Das gebildete salpetersaure Ammoniak hat grosse Neigung, mit Quecksilberoxyd sich zu vereinigen und in Folge dieser Neigung wird eine ententsprechende Menge Quecksilberoxydul in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt. Je mehr aber freie Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr muss Ammoniak zugesetzt werden, um sie zu sättigen und das Hahnemann'sche Präparat zu erhalten; um so mehr muss sich sonach Quecksilberoxyd und metall. Quecksilber demselben beimengen. Deshalb ist das von Stolze empfohlene Verfahren, bestimmte Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Salpetersäure und Ammoniak zur Bereitung anzuwenden, sehr zu empfehlen. Auch die Anwendung von verdünntem Aetzammoniak und verdünnter Lösung des Quecksilberoxydulsalzes vermindern die zersetzende Einwirkung des salpetersauren Ammoniaks auf das Quecksilberoxydul;

3) hat man bei Eingiessen der Ammoniakflüssigkeit diese in einem sehr dünnen Strahle, unter gutem Umrühren einzutröpfeln, damit nicht das gefährliche salpetersaure Ammoniak an irgend einer Stelle des Gemenges sich anhäufen und die mehrerwähnte Quecksilberoxydbildung veranlassen könne;

4) ein Ueberschuss von Ammoniak ist ebenfalls zu vermeiden, weil durch dasselbe das trotz aller Vorsicht gebildete salpetersaure Quecksilberoxydammoniak (oder basische salpetersaure

Amidoquecksilberoxyd $HgH^2N,2HgO,NO^5$) gefällt würde, was bei ungenügendem Ammoniakzusatz in der freien Salpetersäure gelöst bleibt;

5) ist eine Zersetzung des Präparats zu befürchten durch Wärme (durch Fällung in der Wärme, durch Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei zu hoher Temperatur) und

6) durch Einwirkung des Lichts.

L. Gmelin (Handb. d. Ch. 5. Aufl. 3. Bd. S. 548) fasst die Bereitung des Merc. solubilis Hahnemanni mit unnachahmlicher Kürze wie folgt zusammen:

Man fällt sehr verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul, welches möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure und von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist, in der Kälte, unter fleissigem Umrühren, durch allmälig in unzureichender Menge zugesetztes, sehr verdünntes wässriges (oder weingeistiges) Ammoniak, bringt den Niederschlag schnell auf's Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Papier aus und trocknet ihn im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Gut bereitet stellt es ein schweres, aber zartes sammetschwarzes Pulver dar, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser und in Weingeist. In siedendem concentrirten Essig löst es sich bis auf einen geringen graulich-weissen Rückstand, in welchem etwas metallisches Quecksilber und basisch salpetersaures Quecksilberoxydamid, und in Salpetersäure bis auf einen weissen Rückstand auf; der letztere ist salpetersaures Quecksilberoxydamid. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigt es sich ohne irgend ein Sublimat anzulegen. Im Lichte zersetzt es sich und muss daher in vor Licht völlig geschützten Gefässen aufbewahrt werden.

Prüfung. Die Güte des Präparats erhellt aus den angeführten Eigenschaften zur Genüge. Mit der Lupe dürfen sich darin keine Quecksilberkügelchen erkennen lassen; beim Druck darf es ebenfalls keine Quecksilberkügelchen geben. Wenn sich bei'm Erhitzen in einer Glasröhre ein dunkles Sublimat zeigt, so enthielt es Schwefelquecksilber; entsteht ein weisses Sublimat, so ist dies muthmasslich Quecksilberchlorür. Wenn es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, an diese einen Quecksilbergehalt abgibt, so enthielt es Quecksilberoxyd in seiner Mischung. Koch-

ende Salzsäure löst es vollständig zu Quecksilberchlorid und Salmiak auf.

$$3Hg^2O,H^4NO,NO^5 + 7HCl = 6HgCl + H^4NCl + NO^2 + 7HO.$$

Kalte Salzsäure wandelt es in Calomel um und löst das selten fehlende basisch salpetersaure Quecksilberoxydamid auf.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche in Pillen- oder Pulverform.

Man erkennt das basisch salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak an seinem Verhalten bei'm Erhitzen in einer Glasröhre, wobei Quecksilber überdestillirt; erhitzt man es mit Natronkalk, so entwickelt sich neben dem Quecksilber auch freies Ammoniak; wird es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so gibt sich die Salpetersäure durch den Geruch und die rothen Dämpfe der erzeugten Untersalpetersäure zu erkennen.