# Erste Gruppe.

# PRÄPARATE DER ANORGANISCHEN NICHT METALLISCHEN KÖRPER.

## A. Stickstoffhaltige Präparate.

### 1) Salpetersäure. Stickstoffsäure.

Acidum nitricum. Acidum azoticum.

$NO_5 = 54$.

Die Salpetersäure kömmt in der Natur stets an Basen gebunden vor und war schon im 8. Jahrhunderte bekannt, doch zeigte zuerst Lavoisier ihre wahre Zusammensetzung.

Sie kann nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen bestehen. So wie man ihr das Wasser oder die Basen entzieht, zerfällt sie in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs und in Sauerstoffgas. Man hält sie deshalb auch, je nach den verschiedenen Gebrauchsbestimmungen, in verschiedenen Graden der Concentration, d. h. mit mehr oder weniger Wasser vermischt, vorräthig, und belegt sie nach ihrem Gehalte an wasserfreier Säure mit verschiedenen Namen.

Darstellung. Sie wird aus salpetersauren Salzen, und gewöhnlich aus salpetersaurem Kali oder Natron durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Je nachdem hiebei die Schwefelsäure als Hydrat, oder mit mehr oder weniger Wasser verdünnt, angewendet wird, bekömmt man auch als Destillat eine concentrirte oder eine schwächere Salpetersäure, denn die Schwefelsäure zersetzt das salpetersaure Salz, die Basis desselben, das Kali oder Natron, bildet mit der Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz, das in der Retorte zurückbleibt, während die frei gewordene Salpetersäure mit dem Wasser der Schwefelsäure vereinigt überdestillirt.

Zur Zersetzung von 1 At. salpetersaurem Kali oder Natron ist eigentlich nur 1 At. Schwefelsäure erforderlich, allein es ist vortheilhaft 2 At. Schwefelsäure anzuwenden, weil sonst zur Austreibung der letzten Antheile von Salpetersäure die Temperatur bedeutend gesteigert werden muss, wodurch ein Theil Salpetersäure zersetzt wird. Zur Darstellung der stärksten Salpetersäure, der sogenannten rauchenden Salpetersäure,

wendet man salpetersaures Kali an; zur Darstellung einer schwächeren Säure aber benutzt man mit grösserem Vortheil das wohlfeilere salpetersaure Natron, den sogenannten Chilisalpeter. Letzterer eignet sich deshalb nicht gut zur Darstellung der concentrirtesten Säure, weil das sich bildende saure schwefelsaure Natron, das zum Krystallisiren 3 At. Wasser nöthig hat, in der Retorte viel Wasser bindet, sich stark aufbläht und eine starke Hitze zur Zersetzung des salpetersauren Natrons nöthig macht, während bei Anwendung von Kalisalpeter das auftretende saure schwefelsaure Kali nur 1 At. Wasser bindet und darum eine weniger geräumige Retorte erfordert. Zur Darstellung einer gewässerten Salpetersäure zieht man das salpetersaure Natron vor. Es ist wohlfeiler als das salpetersaure Kali und, da sein Atomgewicht kleiner als das Atomgewicht des Kalisalpeters ist, so bedarf man zur Erlangung einer bestimmten Gewichtsmenge von Salpetersäure davon eine geringere Quantität, als von dem salpetersauren Kali.

### a. Concentrirte Salpetersäure, Salpetersäurehydrat.

Acidum nitricum concentratum.

$$NO_5 + Aq. = 63.$$

Darstellung. 101,2 Gewichtstheile trockenes salpetersaures Kali werden mit 98 Gew. Th. Vitriolsäure, oder mit ihrem gleichen Gewichte sogenannter englischer Schwefelsäure in einer Retorte übergossen und nach angelegter Vorlage in einer Sandkapelle zuerst mässig, dann stärkes so lange erhitzt, bis die Anfangs aufschäumende Masse ruhig fliesst und endlich fest und trocken erscheint.

Wenn man keine Tubulatretorte anwendet, so muss die Schwefelsäure mittelst eines Röhrentrichters in die Retorte auf den zuvor hineingegebenen Salpeter gebracht werden, um deren Hals nicht zu verunreinigen. Die Vorlage wird unlutirt vorgelegt, weil die salpetersauren Dämpfe zerstörend auf jeden organischen Kitt einwirken. Verkittet man mit einer gut durchkneteten Masse aus Bolus und Leinölfirniss, die man auf Leinwand gestrichen hat, so muss ein tubulirter Kolben angewendet werden, aus dessen Tubulus eine Röhre zur Ableitung des Sauerstoffgases und der untersalpetersauren Dämpfe, die sich aus dabei partiell zersetzt werdender Salpetersäure entwickeln, in ein kleines Gefäss mit Wasser reicht, wobei jedoch die Mündung der Gasleitungsröhre nur die Oberfläche des Wassers berührt, damit dasselbe nicht etwa in die Vorlage zurücksteige. Die Retorte darf durch das Gemeng von Salpeter und Schwefelsäure höchstens bis zur Hälfte gefüllt sein, um ein Uebersteigen bei unvorsichtiger Feuerung zu verhindern. Es lässt sich die Destillation der Salpetersäure bei einiger Aufmerksamkeit gefahrlos über freiem Feuer ausführen, besonders wenn man Kohlen anwendet, die ohne Flamme brennen, und die Retorte auf ein Drathnetz setzt, dessen Maschen nur eine Linie Durchmesser haben. Ich destillire so 6—8 Pfunde Salpeter mit dem besten Erfolge. Sicherer arbeitet der Ungeübte in einer Sandkapelle.

Da der Salpeter gewöhnlich durch etwas Chlorkalium oder Chlorna-

trium verunreinigt ist, so enthält die Salpetersäure Chlor oder Salzsäure. Wechselt man aber die Vorlage, nachdem ohngefähr der 6te bis 8te Theil überdestillirt ist, mit einer andern, so ist die nachfolgende Säure frei von Salzsäure, da dieselbe zuerst überdestillirt. Man kann das Destillat sonst noch dadurch von der Salzsäure befreien, dass man es in eine Retorte bringt und etwa den sechsten Theil davon abdestillirt. Es enthält die Salzsäure und die Untersalpetersäure, während in der Retorte eine farblose Säure zurückbleibt. Bevor man jedoch hiebei die Destillation unterbricht, prüft man die übergehende Säure mit salpetersaurem Silber auf Salzsäure. Enthält die Salpetersäure nur wenig Salzsäure, so versetzt man sie solange mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis weiter keine Trübung dadurch bewirkt wird, lässt durch ruhiges Hinstellen das Chlorsilber sich absondern, giesst sodann die Säure vorsichtig vom Niederschlage ab und unterwirft sie einer nochmaligen Destillation.

Wird das oben angezeigte Verhältniss von Salpeter und Schwefelsäure angewendet, so bildet sich bei der Destillation saures schwefelsaures Kali, das mit 1 At. Wasser in der Retorte zurückbleibt ($KaO + 2\ SO_3 + \nabla$), während 1 At. Salpetersäure mit 1 At. Wasser verbunden überdestillirt. Man müsste eigentlich aus 101 Gew. Th. Salpeter 63 G. Th. Salpetersäurehydrat bekommen, allein es werden gewöhnlich 64 bis 65 G. Th. gewonnen, da der Salpeter, obgleich ein wasserleeres Salz, doch oft in seinen Krystallporen mechanisch Wasser einschliesst und auch das saure schwefelsaure Kali etwas Wasser abgibt, besonders wenn englische Schwefelsäure angewendet worden war. Durch dieses Wasser wird der Gewichtsverlust an Salpetersäure gedeckt, die sich in der höheren Temperatur (130 bis 132°) zersetzt, welche zur Austreibung der letzten Antheile von Salpetersäure angewendet werden muss, und als Sauerstoffgas und Untersalpetersäure auftritt, wie die rothen Dämpfe kundgeben.

1 At. Salpeter = 101,2 G. Th. { 54 $NO_5$, 47,1 KaO } → 54 $NO_5$ + 9 $\nabla$ = 63 $NO_5$ + $\nabla$

2 At. Vitriolsäure { 80 $SO_5$, 18 $\nabla$ } → 47,2 KaO + 80 $SO_5$ + 9 $\nabla$ = 136,2 KaO + 2 $SO_5$ + $\nabla$

Die Abscheidung der Salpetersäure aus dem Chilisalpeter oder dem salpetersauren Natron wird auf gleiche Weise unternommen, man kann jedoch dabei 1 At. Schwefelsäure ersparen, wenn man die Schwefelsäure mit 3 At. Wasser verdünnt anwendet. Es destillirt eine Salpetersäure mit 4 At. Wasser verbunden über, während neutrales schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt, das wegen seiner Leichtlöslichkeit ohne Hinderniss aus der Retorte sich später durch Wasser entfernen lässt. Wendet man 2 At. Schwefelsäure an, so hinterbleibt saures schwefelsaures Natron, das 1 At. Wasser zurückhält, während ebenfalls 4 At. Wasser mit der Salpetersäure überdestilliren, nämlich 1 At. von dem

Hydratwasser der Schwefelsäure und 3 At., die man der Schwefelsäure zugesetzt hatte.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Bereitung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron sind folgende: 1 At. = 85 Gew. Th. Chilisalpeter und 1 At. = 49 G. Th. Vitriolsäure oder 2 At. = 98 G. Th. Vitriolsäure mit 3 At. = 27 Wasser vermischt. Es wird ein Destillat gewonnen aus 1 At. = 54 Salpetersäure und 4 At. = 36 Wasser, oder $NO_5 + 4 \nabla$, und in der Retorte hinterbleibt 1 At. = 71 G. Th. wasserfreies schwefelsaures Natron $SO_3 + NaO$ oder 1 At. = 111 G. Th. saures schwefelsaures Natronhydrat $NaO + 2 SO_3 + \nabla$.

### b. Rauchende Salpetersäure.

Acidum nitricum fumans.

Die rauchende Salpetersäure stellt eine braunrothe, höchst ätzende, an der Luft Dämpfe ausgebende Flüssigkeit von 1,52 sp. G. dar, und ist als eine Verbindung von Salpetersäurehydrat mit Untersalpetersäure, und wahrscheinlich auch mit salpetriger Säure zu betrachten. Sie wirkt im höchsten Grade oxydirend auf brennbare Körper ein und entflammt z. B. Nelkenöl, wenn sie auf dasselbe in einem Porzellanschälchen gegossen wird, augenblicklich.

Sie wird erhalten, wenn man 1 Atom trockenen Kalisalpeter mit 1 At. Vitriolsäure destillirt. Hiebei wird zuerst nur die Hälfte des angewandten Salpeters zersetzt, indem sich saures schwefelsaures Kali bildet. Bei stärkerer Erhitzung zersetzt sich aber endlich auch die andere Hälfte des Salpeters, allein die Salpetersäure zerfällt hiebei zum Theil in Sauerstoffgas und in Untersalpetersäure wegen Mangel an Wasser, das grösstentheils mit der ersten Hälfte der Salpetersäure bereits übergegangen ist. —

Eigenschaften. Die concentrirteste Salpetersäure erscheint unmittelbar nach der Destillation als eine mehr oder weniger braungelbe, dampfende Flüssigkeit. Hat man sie durchs Erhitzen, wie oben angegeben wurde, von der Untersalpetersäure befreit, so bildet sie eine farblose Flüssigkeit, das Salpetersäurehydrat = $NO_5 + \nabla$, das ein spec. G. von 1,54 bei 18° besitzt, bei 88° siedet, dabei aber zum Theil sich zersetzt und wasserfreie Säure entlässt, bis der Siedpunkt desselben auf 123 gestiegen ist und das spec. G. nur noch 1,42 beträgt. Wird eine schwächere Salpetersäure erhitzt, so verliert sie Wasser, sie wird also concentrirter, bis ihr Siedpunkt die obige Temperatur erreicht hat und ihr spec. Gew. also 1,42 beträgt. Das Salpetersäurehydrat erstarrt erst bei — 54° zu einer butterartigen Masse. Gewässerte Salpetersäure erstarrt früher; eine Säure von 1,30 sp. G. erstarrt nach Dalton schon bei — 19°. Sie muss an dunkeln Orten oder in geschwärzten Gläsern aufbewahrt werden, weil das Licht zersetzend darauf einwirkt, Untersalpetersäure und Sauerstoffgas entbindet, wie das Gelbwerden der farblosen Säure am Lichte kundgibt und wodurch selbst die Flaschen zersprengt werden können. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe, indem sie Wassergas absorbirt. Sie oxydirt die meisten Metalle und die sämmtlichen organischen Gebilde. Mit mehreren derselben erfolgt eine

so rasche Desoxydation, dass die Temperatur bis zur Entzündung des organischen Körpers gesteigert wird, wie beim Uebergiessen von Nelkenöl oder Bernsteinöl, doch findet Entzündung vorzüglich nur bei Anwendung von rauchender Salpetersäure, die viel Untersalpetersäure enthält, statt.

Durchs Vermischen mit Wasser verschafft man sich die officinelle Salpetersäure, die nach verschiedenen Pharmacopöen eine verschiedene Stärke besitzt und unter dem Namen Acidum nitricum concentratum oder Acid. nitr. dilutum (Aqua fortis, ehemals) vorkömmt. Man hat zur Herstellung der officinellen Säure die concentrirte mit so viel destillirtem Wasser zu vermischen, bis die Mischung das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. zeigt.

### c) Ure's Tabelle

über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

| Spec. Gew. | Säure-procente | Spec. Gew. | Säure-procente | Spec. Gew. | Säure-procente | Spec. Gew. | Säure-procente |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,500 | 79,7 | 1,419 | 59,8 | 1,295 | 39,8 | 1,140 | 19,9 |
| 1,498 | 78,9 | 1,415 | 59,0 | 1,289 | 39,0 | 1,134 | 19,1 |
| 1,496 | 78,1 | 1,411 | 58,2 | 1,283 | 38,3 | 1,129 | 18,3 |
| 1,494 | 77,3 | 1,406 | 57,4 | 1,276 | 37,5 | 1,123 | 17,5 |
| 1,491 | 76,5 | 1,402 | 56,6 | 1,270 | 36,7 | 1,117 | 16,7 |
| 1,488 | 75,7 | 1,398 | 55,8 | 1,264 | 35,9 | 1,111 | 15,9 |
| 1,485 | 74,9 | 1,394 | 55,0 | 1,258 | 35,1 | 1,105 | 15,1 |
| 1,482 | 74,1 | 1,388 | 54,2 | 1,252 | 34,3 | 1,099 | 14,3 |
| 1,479 | 73,3 | 1,383 | 53,4 | 1,246 | 33,5 | 1,093 | 13,5 |
| 1,476 | 72,5 | 1,378 | 52,6 | 1,240 | 32,7 | 1,088 | 12,7 |
| 1,473 | 71,7 | 1,373 | 51,8 | 1,234 | 31,9 | 1,082 | 11,9 |
| 1,470 | 70,9 | 1,368 | 51,1 | 1,228 | 31,1 | 1,076 | 11,2 |
| 1,467 | 70,1 | 1,363 | 50,2 | 1,221 | 30,3 | 1,071 | 10,4 |
| 1,464 | 69,3 | 1,358 | 49,4 | 1,215 | 29,5 | 1,065 | 9,6 |
| 1,460 | 68,5 | 1,353 | 48,6 | 1,208 | 28,7 | 1,059 | 8,8 |
| 1,457 | 67,7 | 1,348 | 47,8 | 1,202 | 27,9 | 1,054 | 8,0 |
| 1,453 | 66,9 | 1,343 | 47,0 | 1,196 | 27,1 | 1,048 | 7,2 |
| 1,450 | 66,1 | 1,338 | 46,2 | 1,189 | 26,3 | 1,043 | 6,4 |
| 1,446 | 65,3 | 1,332 | 45,4 | 1,183 | 25,5 | 1,037 | 5,6 |
| 1,442 | 64,5 | 1,327 | 44,6 | 1,177 | 24,7 | 1,032 | 4,8 |
| 1,439 | 63,8 | 1,322 | 43,8 | 1,171 | 23,9 | 1,027 | 4,0 |
| 1,435 | 63,0 | 1,316 | 43,0 | 1,165 | 23,1 | 1,021 | 3,2 |
| 1,431 | 62,2 | 1,311 | 42,2 | 1,159 | 22,3 | 1,016 | 2,4 |
| 1,427 | 61,4 | 1,306 | 41,4 | 1,153 | 21,5 | 1,011 | 1,6 |
| 1,423 | 60,6 | 1,300 | 40,6 | 1,146 | 20,7 | 1,005 | 0,8 |

Verunreinigung. Sie kann salpetrige Säure, Untersalpetersäure *), Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor enthalten.

Die beiden ersten Säuren geben sich durch die gelbe Farbe der Salpetersäure zu erkennen, die beim Erhitzen verschwindet, indem sich diese Säuren verflüchtigen. Eine solche Säure scheidet beim Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser Jod aus einer Jodkaliumlösung ab und färbt eine Eisenoxydulauflösung braun.

Salzsäure und Chlor werden an dem weissen, geronnenen Niederschlage — und sind nur Spuren davon vorhanden, an der opalisirenden Trübung erkannt, die eine salpetersaure Silberoxydlösung in einer mit der 8—10fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnten, oder mit Ammoniak neutralisirten Säure hervorbringt. Niederschlag und Trübung lösen sich in Aetzammoniakflüssigkeit auf, kommen aber wieder zum Vorschein, wenn die Lösung mit Salpetersäure übersättigt wird. Siehe 3. Bd. S. 8 „Salzsäure."

Schwefelsäure kann die Salpetersäure nur enthalten, wenn die Destillation nachlässig betrieben worden war, oder wenn man mehr als das angegebene Verhältniss von Schwefelsäure angewendet, und die Destillation bei zu starkem Feuer beendigt hatte. Man versetzt die mit der 12fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnte, oder besser mit Ammoniak neutralisirte Säure mit salpetersaurer Barytlösung, wodurch bei Gegenwart von Schwefelsäure ein weisser in Salpetersäure und Wasser unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt sich einstellt. Concentrirte Salpetersäure darf nicht angewendet werden, weil sich dadurch ein in Salpetersäure unlöslicher, fein krystallinischer Niederschlag von salpetersaurem Baryt absondern würde. Eine reine Salpetersäure muss sich, in einem Uhrschälchen erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen und weder für sich, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelhydrogen ein farbiges Präcipitat liefern.

## B. Carbonhaltige Präparate.

### Kohle.

Carbo.

Seite 85 des 2. Bandes ist vom Kohlenstoff und von der Gewinnung der Kohle das Wesentlichste angeführt worden; die officinellen

---

*) S. 82 im 2. Bd. ist bei den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe der Untersalpetersäure nicht gedacht und die rauchende Salpetersäure, wie dies auch von Andern geschehen, als eine Verbindung von Salpetersäure mit sapetriger Säure angeführt worden, deshalb hier nachträglich folgende Notiz:

Die Untersalpetersäure = $NO_4$ besteht aus 1 At. Stickstoff und 4 At. Sauerstoff. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Salpetergas mit Sauerstoffgas, erscheint in gelbrothen Dämpfen, ist höchst flüchtig und ätzend, färbt die Haut gelb, riecht süsslich erstickend, siedet bei + 20° dabei dunkelpomeranzengelbe Dämpfe bildend, erscheint bei 0° bis 10° blassgelb, bei — 20° tropfbarflüssig und farblos und hat ein spec. Gew. von 1,471.

carbonhaltigen Präparate aber folgen hier unter den Rubriken: 1) Vegetabilische Kohle, 2) Thierische Kohle, 3) Mineralische Kohle und 4) Einige Verbindungen des Carbons mit andern Körpern.

## 1) Vegetabilische Kohle.

Carbo vegetabilis.

Die vegetabilische Kohle enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch mehr oder weniger kohlensaure und schwefelsaure Alkali- und Erdsalze, Chloride, Eisen- und Manganoxyd, welche dieselbe bei ihrer Herstellung mechanisch durchdringen, von welchen sie aber, nachdem sie fein gepulvert worden ist, durch's Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser befreit werden kann.

### a) Die gereinigte vegetabilische Kohle.

Carbo vegetabilis depuratus.

Darstellung. Zum arzneilichen Gebrauche wendet man gewöhnlich eine aus leichten Holzarten, aus Fichten- oder Lindenholz bereitete Kohle an. Die gewöhnlichen Fichtenholzkohlen werden zu diesem Behufe nochmals in einem Ofen geglüht, wenn sie nicht mehr mit Flamme brennen, herausgenommen, und in einem irdenen bedeckten Gefässe zum Erkalten hingestellt, worauf man sie mittelst eines Blasebalgs von von der anhängenden Asche reinigt, in einem reinen geruchlosen Mörser pulvert und in verschlossenen Flaschen aufhebt.

Soll aus einer besonderen Holzart, z. B. aus Lindenholz im Laboratorio Kohle bereitet werden, so gibt man dasselbe zerstückelt in einen hessischen Schmelztiegel, bedeckt ihn und verklebt den Rand des Deckels bis auf eine einige Linien weite Oeffnung mit einem Lehmkitt, um den flüchtigen Verkohlungsproducten einen Ausweg zu geben, und glüht ihn hierauf in einem gut ziehenden Windofen so lange, bis nichts Gasförmiges aus der Oeffnung mehr entweicht. Nach dem Erkalten des Tiegels wird derselbe geöffnet, die Kohle durch's Abblasen von etwas anhängender Asche gereinigt, sodann gepulvert und in verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Sie bekömmt den Namen des Holzes oder der Substanz, aus der sie dargestellt worden ist, z. B. Carbo Tiliae etc.

Eine solche Kohle gepulvert nochmals mit Säuren oder Wasser auszukochen und abermals im bedeckten Tiegel zu glühen, ist für arzneiliche Zwecke unnöthig, sobald sie nach dem Glühen durch's Abblasen gehörig von Asche befreit wird, auch wenn dieselbe innerlich verordnet werden soll.

### b) Brodkohle.

Carbo panis.

Sie wird aus Brod auf die vorbeschriebene Weise bereitet. Doch wird auch bisweilen ein mehr geröstetes als wirklich verkohltes Brod verordnet, in welchem Falle das Glühen nicht bis zur vollständigen Ver-

kohlung fortgesetzt wird. Die Brodkohle enthält Stickstoff vom Kleber des Brodes herrührend.

Auf gleiche Weise lässt sich aus den meisten vegetabilischen Substanzen Kohle erhalten. Die aus Zucker, Amylon, Gummi und einigen andern Körpern dargestellte kann als chemisch rein betrachtet werden und enthält nur Spuren von erdigen und salzigen Körpern.

c) Russkohle.

Fuligo.

Man glüht den sogenannten Kienruss des Handels nochmals in einem leichtbedeckten Tiegel, bis er nichts Dampfförmiges mehr ausgibt. Eine andere Art Russkohle ist der Glanzruss, Fuligo splendens, der sich an den innern Wänden der Schornsteine ansetzt und eine braunschwarze, glänzende, brüchige Masse von salzig brenzlichem Geschmack bildet, welche neben Kohle verschiedene Brenzproducte, als Kreosot, Asbolin, Brenzöle, Ulmin und mit aufgeflogene Aschentheile enthält.

Der Glanzruss wird durch Digestion mit Weingeist zu einer Tinctur, der Tinctura Fuliginis und durch's Zusammenreiben mit Fett zu einer Salbe, dem Unguentum Fuliginis verwendet.

## 2) Thierische Kohle.

Carbo animalis.

Die thierische Kohle enthält neben Carbon etwas Stickstoff, sowie einige Salze, je nach der Constitution der thierischen Substanz, aus der sie bereitet worden ist.

a) Fleischkohle und Blutkohle.

Carbo carnis und Carbo sanguinis.

Darstellung. Von Fett und Knochen befreites Fleisch oder getrocknetes Blut wird nach der bei der vegetabilischen Kohle mitgetheilten Methode verkohlt.

Sie stellt eine leichte, poröse, glänzende, oft buntfarbig angelaufene, stahlgraue, in's Schwarze übergehende Masse dar, enthält kleine Mengen von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, Eisen, Kochsalz etc., die ihr durch Digestion mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser entzogen werden können, so dass eine reine Carbo animalis zurückbleibt.

b) Knochenkohle. Beinschwarz. Gebranntes Elfenbein.

Carbo ossium s. Carbo usta nigra. Ebur ustum nigrum. Spodium.

Darstellung. Die Knochenkohle wird aus den Knochen der Säugethiere, und zwar gewöhnlich fabrikmässig durch trockene Destillation derselben in gusseisernen Cylindern, um ein Hauptproduct der Verkohlung, das kohlensaure Ammoniak, zu gewinnen, dargestellt, da sie in grossen Quantitäten in den Zuckerraffinerien zur Entfärbung des Zuckers verbraucht wird. Sie enthält neben etwas Cyan-

calcium, Fluorcalcium und kohlensaurem Kalke, vorzüglich viel basisch phosphorsauren Kalk. Ihr Carbongehalt beträgt circa 6 Procent und lässt sich daraus abscheiden, wenn man sie wiederholt mit Salzsäure auskocht und mit Wasser auswäscht, wobei eine reine stickstoffhaltige Kohle zurückbleibt.

### c) Schwammkohle.

Carbo spongiae. Spongiae ustae s. tostae.

Darstellung. Die sogenannten Pferdeschwämme oder Kropfschwämme B. I, 285 werden von den darin sitzenden Steinen und Kalkconcrementen durchs Klopfen gereinigt, die grössern zerschnitten und in oben beschriebener Weise verkohlt, oder auch wohl nur in einer Trommel, in welcher wegen der steten Umdrehung die Erhitzung gleichförmiger stattfindet, geröstet, oder so lange erhitzt, bis sie sich mit Leichtigkeit pulvern lassen. Die Schwammkohle enthält neben Stickstoff auch Jodnatrium, Bromkalium, schwefelsauren Kalk, Chlornatrium, schwefelsaures Natron, Chlortalcium und Chlorcalcium, auch wohl Schwefelnatrium; ebenso Kieselerde, Eisenoxydul, phosphorsauren Kalk etc. Der Absud der gerösteten Schwämme reagirt schwach alkalisch und schmeckt salzig und unangenehm brenzlich, der der völlig verkohlten Schwämme reagirt stark alkalisch und schmeckt salzig und nach Schwefelalkalien.

In ähnlicher Weise wurde in früherer Zeit aus See-Tang, Fucus vesiculosus, eine Kohle bereitet, die man Aethiops vegetabilis nannte; auch schrieb man der aus verschiedenen thierischen Substanzen bereiteten Kohle, wohl nicht mit Unrecht, besondere Heilwirkung zu und bereitete sich z. B. Igelkohle, Erinaceus combustus, Schwalbenkohle, Hirudines combustae, Hasenasche, Lepus combustus, Maulwurfsasche, Talpae combustae, gebrannte getragene Schuhsohlen u. s. w.

Eigenschaften. Die Eigenschaften und Nebenbestandtheile der Kohle sind je nach den Substanzen, aus denen sie bereitet wurde, und nach der Art ihrer Bereitung selbst, wie sich aus dem bereits Angeführten ergibt, verschieden. Eine vollkommene reine Kohle ist geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser, Weingeist und Säuren, und lässt sich zum feinsten, unfühlbaren Pulver zerreiben. Die unvollkommene Kohle, bei der die Substanzen nicht vollständig verkohlt, sondern nur geröstet sind, wie z. B. bei der Schwammkohle, muss anders wirken, als eine durch vollkommene Verkohlung bereitete, und es ist bei deren Zubereitung von dem Pharmaceuten die Vorschrift der Pharmacopöe oder des Arztes, der sie verordnet, streng zu befolgen. Der farb- und geruchzerstörenden Wirkung, so wie anderer Eigenschaften der Kohle ist bereits Bd. 2, 86 gedacht worden.

Verunreinigung. Die zum Arzneigebrauche bestimmte vegetabilische Kohle darf beim Glühen in einer pyrochemischen Glasröhre keine riechenden Dämpfe ausgeben, beim Glühen mit Aetzkalk kein Ammoniak wahrnehmen lassen (was bei der thierischen Kohle der Fall ist), beim Uebergiessen mit Salzsäure kein riechendes Gas (Blausäuregas, Schwefelwasserstoffgas) entwickeln und mit Wasser geschüttelt, demselben keine alkalische Reaction ertheilen.

## 3) Mineralische Kohle.

### Gereinigter Graphit.

Graphites depuratus.

Der Graphit B. 1, 339 wird fein gepulvert, mit verdünntem Königswasser 24 Stunden digerirt, hierauf bis zum Aufhören der sauren Reaction des Abwaschwassers mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet. Auf 16 Unzen Graphit wird eine Mischung von 2 Unzen Salzsäure und 1 Unze Salpetersäure nebst 8 Unzen Wasser angewendet, wodurch die Beimengungen von Eisen, Mangan, Kalk, Thon und Kieselerde entfernt werden.

Der gereinigte Graphit stellt ein metallisch glänzendes, stahlgraues, weich und fettig anzufühlendes Pulver dar.

## 4) Verbindungen des Carbons mit einigen andern Körpern.

### a) Das Steinkohlenkali.

Anthracokali simplex.

Zu 5 Unzen in einer eisernen Schale zum Schmelzen gebrachtem Aetzkali werden 7 Unzen höchst fein gepulverte Braunkohle mittelst eines eisernen Spatels gemischt, und das Ganze hierauf so lange fort erhitzt, bis kein Aufblähen mehr stattfindet, die Masse bröcklich, fast trocken erscheint und am Boden zu glühen anfängt, worauf sie in einem erwärmten eisernen Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben und sogleich in gut zu verschliessende Gläser gebracht wird.

Es wird hiebei humussaures Kali gebildet, während einige Nebenbestandtheile der Braunkohle, als Schwefelsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Kieselerde, Schwefel etc. ebenfalls vom Kali aufgenommen werden.

Eigenschaften. Das Anthracokali ist ein schwarzes, an der Luft feucht werdendes, brenzlich riechendes, stark alkalisch schmeckendes Pulver, das sich bis auf 20 Procent im Wasser löst und auf Zusatz von Salzsäure, Humussäure abscheidet.

Steinkohle kann zu seiner Darstellung nicht angewendet werden, weil sich diese selten in Kali auflöst, oder man muss sie einer vorläufigen Prüfung in dieser Beziehung unterwerfen.

### b) Glanzrusskali.

Fuligo-Kali.

Man löst in Kaliflüssigkeit, die aus 1 Theil Aetzkali und 10 Theilen Wasser bereitet ist, 5 Theile höchst fein zerriebenen Glanzruss kochend auf, filtrirt sodann, verdampft die klare Lösung bis zur Trockene und hebt das dadurch erlangte zarte, schwarze, abfärbende, stark alkalisch schmeckende Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf. Es ist als Substitut für das Anthracokali empfohlen worden und enthält neben humussaurem Kali die Nebenbestandtheile des Glanzrusses.

c) Schwefel-Steinkohlenkali.

Anthracokali sulphuratum.

Es unterscheidet sich von dem einfachen Steinkohlenkali durch einen Gehalt von Schwefelkalium und wird wie jenes bereitet, nur werden die 7 Unzen Braunkohlen mit einer Unze gewaschenen Schwefelblumen vermischt, bevor sie in das schmelzende Kali eingetragen werden. Letzteres liefert eine schwefelkalihaltige Lösung und entwickelt beim Uebergiessen mit gewässerten Säuren Schwefelwasserstoffgas.

d) Schwefelkohlenstoff. Schwefelalkohol.

Carboneum sulphuratum. Alkohol sulphuris.

$CS_2 = 38$.

Bd. 2, 95 ist die Darstellung dieser chemischen Verbindung, die aus 2 At. Schwefel und 1 At. Kohlenstoff besteht, bereits mitgetheilt worden.

Sie wird als innerliches und äusserliches Mittel verordnet. Aeusserlich mit Olivenöl vermischt, innerlich in Weingeist oder oder in Aether gelöst unter dem Namen Solutio Carbonei sulphurati alkoholicum s. aetherëum.

e) Jodkohlenstoff.

Carboneum jodatum.

Formyljodit = Fo $J_6$ oder $C_2 HJ_6$.

Darstellung. Einen reinen Jodkohlenstoff kennt man bis jetzt noch nicht, die officinelle von Serullas entdeckte Verbindung ist ein Formylsuperjodit und muss durch die Formel Fo $J_6$ ausgedrückt werden *).

Eine Drachme Jod, 50 Gran kohlensaures Kali, 1 Drachme höchst rectificirter Weingeist und 2 Drachmen Wasser werden in einen langhalsigen Kolben gebracht und unter Umschütteln über einer Weingeistlampe erhitzt, worauf unter Entwickelung von Kohlensäure die Anfangs dunkelbraune Flüssigkeit bald eine hell weingelbe Farbe annimmt und kleine gelbe, glänzende Blättchen sich absondern, die man nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter sammelt und nach dem Aussüssen mit Wasser an der Luft oder über Schwefelsäure im Trockenapparate trocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufhebt. Nach den obigen von Mohr angegebenen Quantitätsverhältnissen der Ingredienzien beträgt die Ausbeute 70—80 Gran.

---

*) Das Formyl ist ein hypothetisches Radical aus 2 At. Carbon und 1 At. Hydrogen bestehend, das sich nicht nur in denselben Verhältnissen wie mit Jod, so mit Chlor und Brom verbindet, sondern mit 1 At. Sauerstoff die Ameisensäure bildet.

Bei der Aufeinanderwirkung der genannten Substanzen wird der Alkohol partiell zersetzt. Es treten 2 At. seines Carbons mit 6 At. Jod und 1 At. Wasserstoff zusammen, oder in 100 Gewichtstheilen ausgedrückt, 98,31 Jod, 0,13 Hydrogen und 1,55 Carbon, und bilden das verlangte Präparat, während Jodkalium gelöst bleibt.

Eigenschaften. Perlmutterähnlich glänzende, gelbe Krystallblättchen von gewürzhaftem, dem Safran ähnlichem Geruch, süsslichem Geschmack, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, bei 100° C. sublimirbar, bei 120° C. in Kohle, Jod und Wasserstoff zerfallend.

### f. Einfach kohlensaures Wasser.

Aqua carbonica simplex.

Darstellung. Man entbindet aus gröblich gepulvertem Marmor durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure kohlensaures Gas, leitet dasselbe, um es von der etwa mechanisch mit übergeführten Salz- oder Schwefelsäure zu reinigen, in ein Glas, das eine gesättigte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron enthält und aus diesem in mit reinem Wasser gefüllte und mit Eis umgebene Flaschen, bis nichts mehr davon absorbirt wird, worauf man dieselben verkorkt und verbunden an einem kühlen Orte aufbewahrt. Um die Absorption des Gases zu befördern, wird die Wasserflasche von Zeit zu Zeit mit der flachen Hand bedeckt und umgeschüttelt.

Eigenschaften. Das einfach kohlensaure Wasser enthält etwas mehr als sein gleiches Volum von Kohlensäure, röthet vorübergehend Laksmuspapier und besitzt einen schwach säuerlichen, erfrischenden Geschmack.

Die Darstellung und die Eigenschaften der gasförmigen Kohlensäure sind B. II. S. 88 angegeben.

## C. Phosphorhaltige Präparate.

### 1) Phosphor.

Phosphorus.

P = 31,4.

Die Darstellung des Phosphors und seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits Bd. II. S. 89 angeführt worden. Besonders farblos und beinahe durchsichtig bekömmt man den Phosphor, wenn er in einer gesättigten, mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von saurem chromsaurem Kali in einem Glase geschmolzen und geschüttelt wird. Nach dem Erkalten der Lösung erscheint der Phosphor zwar noch flüssig, beim Berühren mit einem festen Körper erstarrt er jedoch. Die Darstellung des Phosphors wird gewöhnlich in chemischen Fabriken, und nur ausnahmsweise zur Belehrung der Eleven in den pharmaceutischen Laboratorien ausgeführt.

Verunreinigung. Der meiste Phosphor enthält Arsen, das er von der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure empfangen hat. Eine Verfälschung mit Schwefel kann nicht stattfinden, weil dessen

Gegenwart einen zu bedeutenden Einfluss auf seine Consistenz, die dadurch locker und bröcklich erscheint, haben würde. Man oxydirt den Phosphor durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Phosphorsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet sodann gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in dieselbe. Stellt sich hiebei ein gelber Niederschlag ein, so kann man auf Arsen schliessen und sich von dessen Gegenwart durchs Glühen des Niederschlags mit Kali-Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre vergewissern. Siehe B. III. S. 92. Ein weisser in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag in der Lösung beim Zusetzen einer salpetersauren Barytlösung gibt die Gegenwart von Schwefelsäure kund.

### 2) Gekörnter Phosphor.

Phosphorus granulatus s. pulveratus.

Die Auflösung des Phosphors in Aether, Alkohol und Oelen, sowie seine Vereinigung mit Fett wird bedeutend erleichtert, wenn man denselben im feinzertheiltem Zustande anwendet. Man versezt ihn in diesen Zustand dadurch, dass man ihn in einem Medicinglase mit Wasser übergiesst und durchs Eintauchen des Glases in heisses Wasser schmilzt, worauf man das Glas herausnimmt und verschlossen bis zum völligen Erkalten schüttelt. Der Phosphor behält hiebei die ihm durchs Schütteln ertheilte feinkörnige Beschaffenheit.

### 3) Phosphorhaltiger Aether.

Aether phosphoratus.

Darstellung. Man bringt in einem verschlossenen Glase gekörnten, zwischen Fliesspapier gut abgetrockneten Phosphor mit wasserfreiem Aether zusammen, schüttelt das Gemeng von Zeit zu Zeit um, giesst nach einigen Tagen die Lösung vom ungelöstem Phosphor ab und hebt sie an einem dunkeln Orte in wohlverschlossenen Gefässen auf. Auf eine Unze Aether wendet man 5 bis 6 Gran Phosphor an.

Eigenschaften. Eine wasserhelle Flüssigkeit, an der Luft leuchtend, auf der Hand rasch verdampfend unter Verbreitung leuchtender, nach Phosphor riechender Dämpfe, beim Vermischen mit Wasser sich milchig trübend von abgeschiedenem, feinzertheiltem Phosphor. Der wasserfreie Aether löst $^1/_{80}$ — $^1/_{90}$ Phosphor auf.

### 4) Phosphorhaltiger Alkohol.

Alkohol phosphoratum.

Darstellung. Die Darstellung dieser Lösung weicht von der des Aether phosphoratus nur dadurch ab, dass man auf eine Unze höchstrectificirten Weingeist nur 2 — 3 Gran Phosphor anwendet, das Gläschen, in welches die Ingredienzien gegeben worden sind, bis zum Schmelzen des Phosphors in heisses Wasser stellt, dasselbe sodann herausnimmt und bis zum Erkalten schüttelt. Nachdem durch ruhiges Hinstellen der ungelöste Phosphor sich abgelagert hat, wird die klare Flüssigkeit abgegossen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Die Lösung ist wasserhell, besitzt den Geruch

des Weingeistes und Phosphors, trübt sich milchig beim Vermischen mit Wasser und enthält in einer Unze gegen zwei Gran Phosphor gelöst.

Anmerkung. Lösungen des Phosphors in fetten und ätherischen Oelen werden in gleicher Weise bereitet.

### 5) Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum.

$PO_5 = 71,4$.

Die Phosphorsäure kömmt am häufigsten in Verbindung mit Kalk in der Natur vor, wie in den Knochen der Thiere, im Apatit und in den Saamen der Gräser etc.; sie findet sich jedoch auch in Verbindung mit Natron und Ammoniak, wie z. B. im Harne. Im freien Zustande wird sie nirgends angetroffen. John entdeckte sie 1769 in den Knochen, Scheele schied sie zuerst daraus ab und Robert Boyle lehrte sie 1690 durchs Verbrennen des Phosphors darstellen.

Darstellung. Man bereitet dieselbe für pharmaceutische Zwecke entweder aus Phosphor durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure, oder man scheidet sie aus den Knochen der Säugethiere mittelst Schwefelsäure ab.

1) Die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure wird am leichtesten bewerkstelligt, wenn man auf 16 Unzen Salpetersäure von 1,20 sp. G. eine Unze Phosphor anwendet.

Beide Substanzen werden mitsammen entweder in einer Retorte mit einer unlutirten Vorlage versehen, oder in einer Porzellanschaale im Sandbade mässig erhitzt. Der Phosphor schmiltzt, es erheben sich verschiedene gasige Stickstoffoxyde, wie die Bläschen an den geschmolzenen Phosphortropfen in der Retorte und die gelblich weissen Dämpfe wahrnehmen lassen; der Phosphor verschwindet allmälig gänzlich und bleibt zu Phosphorsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, in der Flüssigkeit neben etwas unzersetzter Salpetersäure gelöst. Bei unvorsichtiger Erhitzung entweicht Salpetersäure und auch Phosphor; auch riskirt man partielle Entzündung des Phosphors. Man gibt nun, wenn in einer Retorte gearbeitet worden war, die Flüssigkeit in eine Porzellanschaale, verdampft sie bis zur Syrupconsistenz, um die etwa noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen, verdünnt sodann mit der 10—12fachen Menge destillirten Wassers und leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hinein. Der meiste Phosphor enthält Arsen, das neben dem Phosphor durch die Salpetersäure zu arseniger Säure oxydirt worden ist, und durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen abgeschieden werden kann. Die vom Niederschlage gesonderte Flüssigkeit muss noch einigemale mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden, wenn die letzten Antheile der arsenigen Säure abgesondert werden sollen, da nach Wittsteins Erfahrungen dieselbe hartnäkig zurückgehalten wird. Auch Kupfer und Zinn werden, wenn der Phosphor etwa Spuren davon enthalten sollte, auf gleiche Weise entfernt. Zuletzt wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, um das noch dabei befindliche Schwefelhydrogengas zu verjagen, sodann durch Ruhe geklärt, filtrirt und so weit abgedampft, bis sie das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene specifische Gewicht zeigt.

2) Zur Abscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen wendet man auf 60 Unzen weissgebrannte, möglichst feingepulverte Knochen 49 Unzen Vitriolsäure oder 50 Unzen englische Schwefelsäure, zuvor mit 160 Unzen Wasser verdünnt, an. Man digerirt das Gemenge unter fleissigem Umrühren etwa 4—6 Tage lang (bei 40—60° C.) in einem gut glasirten Topfe, oder man kocht es auch wohl, wenn ein bleierner Kessel zu Gebote steht, 10 bis 12 Stunden lang unter Umrühren mit einem Porzellanspatel und unter Ergänzung des verdunstenden Wassers, verdünnt hierauf die breiige Masse mit 100 Unzen Wasser, lässt absetzen, gibt die Flüssigkeit auf einen leinenen Spitzbeutel, rührt den Rückstand abermals mit 100 Unzen Wasser an und bringt ihn selbst auf den Spitzbeutel. Wenn nichts mehr abtropft, wird die Flüssigkeit einstweilen in einer Porzellanschale durchs Verdunsten bis zur Syrupconsistenz gebracht, während man den Rückstand auf dem Spitzbeutel mit Alkohol von 55 bis 60% Weingeistgehalt auswäscht (es sind hiezu etwa 400 Unzen erforderlich), und das Filtrat endlich mit der durchs Verdunsten concentrirten Säure vermischt. Durch ruhiges Hinstellen sondert sich hiebei fast aller Gyps ab, den Weingeist aber gewinnt man wieder durch Destillation der vom Gypse gesonderten Flüssigkeit in einer kupfernen Blase. Gewöhnlich enthält diese Phosphorsäure noch sauren phosphorsauren Kalk und aus der Blase hat sie etwas Kupfer aufgenommen. Von letzterem wird sie durch Schwefelwasserstoffgas befreit, das man hindurchströmen lässt, nachdem sie vorher mit der 4fachen Menge Wassers verdünnt worden war; von ersterem aber durch Aetzammoniakflüssigkeit, die man so lange unter Umrühren zutröpfelt, bis keine Trübung mehr dadurch bewirkt wird.

Nachdem man durch ruhiges Hinstellen und Filtriren die Flüssigkeit endlich vom Niederschlage getrennt und geklärt hat, wird sie in einer Porzellanschale bis zur Syrupconsistenz verdunstet, sodann in einem Platintiegel Anfangs vorsichtig, dann schärfer bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks weiter erhitzt und die feurig flüssige Masse endlich auf blanke Kupferbleche in dünne Streifen ausgegossen und diese noch warm in trockene Gläser gebracht.

Wenn die Temperatur bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure zu sehr gesteigert wird, so entweicht ein Theil der sich Anfangs bildenden phosphorigen Säure neben Stickstoffoxydgas, salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Selbst Phosphor erhebt sich in Dämpfen, wie die gelblich weisse Farbe der Gase kund gibt. Arbeitet man in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte, so sammeln sich diese Producte zum Theil in derselben und können in die Retorte zurückgegeben werden; arbeitet man aber in einer Porzellanschale, so gehen sie verloren, während bei langsamer Erhitzung die Oxydation des Phosphors ohne Gefahr und Verlust von Statten geht. Das Abdampfen der Säure bis zur Syrupconsistenz ist darum nothwendig, damit die noch in der Flüssigkeit befindliche phosphosphorige Säure zu Phosphorsäure sich oxydire und die freie Salpetersäure sich verflüchtige. Wendet man das oben angegebene Mischungsverhältniss an, so wird aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, wendet man weniger Salpetersäure an, so enthält die Flüssigheit öfters noch phosphorige Säure, die man aber

durchs Erhitzen der Flüssigkeit unter Hinzufügung von etwas Salpetersäure noch in Phosphorsäure verwandeln kann.

Bei der Behandlung der weissgebrannten Knochen mit gewässerter Schwefelsäure bildet sich schwefelsaurer Kalk, die Phosphorsäure aber wird abgeschieden und bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Neben dieser ist aber auch saurer phosphorsaurer Kalk gelöst. Wenn das vorgeschriebene Verhältniss von Knochen und Schwefelsäure angewendet wird, so enthält die Flüssigkeit keine freie Schwefelsäure, wird jedoch ein grösseres Verhältniss von Schwefelsäure genommen, so bleiben in der Flüssigkeit noch Antheile von dieser Säure zurück. Beim Uebergiessen der gepulverten weissgebrannten Knochen mit Schwefelsäure erfolgt ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure herrührend; auch Blausäure und Flusssäure werden gebildet, denn die gebrannten Knochen enthalten neben basisch phosphorsaurem Kalk etwa 10 p. Ct. kohlensauren Kalk, nebst etwas Fluorcalcium und Cyancalcium, sowie Spuren von Talkerde und Kochsalz.

Beim Verdampfen der colirten Flüssigkeit wird der mit aufgelöste Gyps gröstentheils abgeschieden; beim Auslaugen der Masse auf den Spitzbeutel mit Weingeist aber wird eine neue Aufnahme von Gyps verhindert. Wendet man zur Wiedergewinnung des Weingeistes eine recht blank gescheuerte kupferne Blase an, so wird nur wenig Kupferoxyd aufgenommen und die Flüssigkeit lässt sich leicht durch hineingeleitetes gewaschenes Schwefelwasserstoffgas davon befreien. Ammoniakflüssigkeit wird sodann hinzugetröpfelt, nur den noch dabei befindlichen sauren phosphorsauren als basisch phosphorsauren Kalk zu präcipitiren, nach dessen Absonderung durchs Verdunsten und endliches Schmelzen der eingedickten Phosphorsäure das Ammoniak und etwa noch dabei befindliche Antheile von Schwefelsäure wieder entfernt werden. Das Schmelzen muss in einem Platintiegel vorgenommen werden, da die Phosphorsäure in diesem Zustande irdene, sowie silberne Tiegel angreift; auch muss dieselbe in kleinen Portionen in den Tiegel gebracht werden, da wegen des entweichenden Ammoniaks ein starkes Aufschäumen statt findet*).

3) Die Darstellung der Phosphorsäure durchs Verbrennen von Phosphor unter einer grossen, in eine Porzellanschale gestellten Glasglocke; sowie durch Einlegen von Phosphorstangen in einen Glas- oder Porzellantrichter, den man lose bedeckt auf ein Gefäss mit Wasser in ein Gewölbe stellt, wird wohl nur selten noch ausgeführt. Durch die erste Methode erhält man wasserfreie Phosphorsäure, die jedoch rasch Wasser absorbirt und tropfbarflüssig wird. Durch die zweite Methode bekömmt man langsam eine Säure, die noch phosphorige Säure und Unterphosphorsäure enthält und die deshalb zur vollständigen Oxydation dieser Säuren noch mit Salpetersäure zu erhitzen ist.

Eigenschaften. Nur durchs Verbrennen des Phosphors unter einer Glasglocke kann Phosphorsäure im wasserfreien Zu-

---

*) Beim Glühen im Platintiegel ist das Hineinfallen von Kohlentheilchen sorgfältig zu vermeiden, weil dadurch Phosphorsäure desoxydirt wird und der Phosphor mit dem Platin leicht schmelzbares Phosphorplatin bildet, wodurch der Tiegel durchlöchert wird.

stande erhalten werden. Sie absorbirt jedoch so rasch das Wassergas aus der Atmosphäre, dass die schneeähnliche Gestalt, in welcher sie zuerst auftritt, schon nach wenigen Minuten verschwindet und in eine durchsichtige eisähnliche Masse übergeht und endlich eine farblose, stark sauerschmeckende Flüssigkeit bildet. Die Lösung präcipitirt die Baryt- und Silbersalze weiss, auch fällt sie das Eiweiss und bildet Salze, die 1 At. Basis enthalten, die im Platintiegel geschmolzene Phosphorsäure, ist Phosphorsäurehydrat aus 1 At. Phosphorsäure und 1 At. Wasser bestehend. Sie erscheint als eine durchsichtige, farblose, feste glasähnliche Masse, zieht ebenfalls rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich zunächst in eine dicke Flüssigkeit, in welcher zuweilen eine Menge vier- und sechseitiger Säulen anschiessen, die eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure und 2 At. Wasser darstellen, bis sie endlich durch grössere Aufnahme von Wasser wieder zu einer klaren Flüssigkeit zerfliessen. Diese Flüssigkeit präcipitirt weder Barytsalze noch das Eiweiss; die Silbersalze aber fällt sie gelb, und ihre Salze enthalten 2 At. Basis. Die aus Phosphor durch Salpetersäure bereitete Phosphorsäure bildet Salze mit 3 At. Basis und 1 At. Hydratwasser, präcipitirt weder die Barytsalze noch das Eiweiss, wohl aber die Silbersalze, jedoch gelb. Die Säure ist tropfbarflüssig. Es kann sonach die Phosphorsäure in drei verschiedenen Modificationen auftreten, je nach ihrer Darstellung oder Behandlung und Berzelius hat sie deshalb durch die Bezeichnungen A-Phosphorsäure, B-Phospphorsäure, C-Phosphorsäure von einander unterschieden.

In den Officinen findet man die Phosphorsäure im geschmolzenen Zustande als Acidum phosphoricum siccum s. glaciale, oder in Wasser gelöst, als Acidum phosphoricum concentratum, s. dilutum von verschiedener Concentration. Der Gehalt dieser Flüssigkeiten an wasserfreier Phosphorsäure ist nach verschiedenen Pharmacopöen verschieden und es ist in dieser Beziehung das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene specifische Gewicht zu berücksichtigen.

Prüfung auf ihre Reinheit. Die reine Phosphorsäure bildet eine farb- und geruchlose, rein sauerschmekende Flüssigkeit. Beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas darf sie keinen Niederschlag geben; ein gelbes Präcipitat zeigt arsenige Säure, ein schwarzes oder anderes gefärbtes Präcipitat Kupfer oder ein anderes Metall an. Ammoniakflüssigkeit darf keinen Niederschlag veranlassen. Der Niederschlag kann Thon- und Kieselerde, auch basisch phosphorsaurer Kalk sein. Wenn sich beim Erhitzen derselben mit Kupferfolie in einer Glasröhre Salpetergas entwickelt, so zeigt dies die Gegenwart von Salpetersäure an, und verursacht eine salpetersaure Barytlösung einen weissen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag, Schwefelsäure.

# D. Schwefelhaltige Präparate.

## 1) Stangenschwefel.

Sulphur citrinum.

S = 16,12.

S. 92 des 2. Bds. ist bereits mehreres über die Gewinnung und die Eigenschaften des Schwefels angeführt worden. Der meiste Schwefel gelangt aus Sicilien in den Handel, doch wird an andern Orten auch aus den Schwefelkiesen, $Fe\,S_2$, durchs Glühen derselben in Galeerenöfen, aus gusseisernen oder thönernen röhrenförmigen Retorten, in den sogenannten Schwefeltreiböfen, viel Schwefel gewonnen, wobei 1 At. Schwefel abdestillirt, während einfach Schwefeleisen zurückbleibt, das auf Eisenvitriol benutzt wird.

Der auf diese Weise erhaltene Schwefel, sowie der auf Sicilien vorkommende, ist noch sehr unrein, heisst Rohschwefel und wird durch eine nochmalige Destillation gereinigt, sodann in einem Kessel geschmolzen und nachdem er sich geklärt hat, in hölzerne, mit Wasser benetzte Formen ausgeschöpft, wo er nach dem Erstarren als Stangenschwefel, Sulphur citrinum, in den Handel gelangt. (S. Bd. 2. S. 92.)

## 2) Schwefelblumen. (Sublimirter Schwefel.)

Flores sulphuris. (Sulphur sublimatum.)

Wenn der Rohschwefel oder Stangenschwefel in Oefen, die mit grossen hölzernen Kammern durch einen Canal in Verbindung stehen, bis gegen 450° C. erhitzt wird, so geräth er ins Sieden, seine Dämpfe gelangen in die angrenzende Kammer und werden daselbst zu einem Apparate mannigfach an einander gereihter Kügelchen, deren Durchmesser zwischen $^1/_{50}$ bis $^1/_{200}$ Linie variirt, verdichtet. Die Kammer wird von Zeit zu Zeit entleert und der so erhaltene, durch diese Sublimation von erdigen Substanzen befreite Schwefel unter obigem Namen in Handel gebracht. Diese Methode der Reinigung wird besonders zu Marseille ausgeführt.

## 3) Gereinigte Schwefelblumen.

Flores sulphuris loti s. depurati.

Bei dem Zusammentreffen der Schwefeldämpfe mit der Luft der Sublimirkammern, wird stets etwas Schwefelsäure gebildet, die den Schwefelblumen anklebt und dieselben, da sie Wasser anzieht, später etwas feucht macht. Zum Arzneigebrauche müssen sie daher von der Schwefelsäure gereinigt werden. Zu diesem Behufe reibt man sie in einem Porzellanmörser Anfangs mit wenig, nach und nach mit einer grösseren Quantität destillirten Wasser zusammen und giesst nach ruhigem Hinstellen das Wasser wieder davon ab. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis das Wasser, welches hiebei die anhängende Schwefelsäure aufnimmt, das Lakmuspapier nicht mehr röthet, worauf man den Rückstand trocknet und in verschlossenen Gefässen aufhebt. Sie bilden ein blassgelbes, lockeres, feuchtes Lakmuspapier nicht röthendes Pulver.

Prüfung auf die Reinheit. Der Stangenschwefel, wie die Schwefelblumen müssen sich beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen vollständig verflüchtigen. Enthalten sie erdige oder metallische Beimengungen, so bleiben diese, mit Ausnahme des Arsens, hiebei zurück. Damit geschütteltes Wasser darf Lakmuspapier nicht röthen und von Chlorbariumlösung nicht getrübt werden. Es würde dies Schwefelsäure kundgeben. Aetzammoniakflüssigkeit darf, wenn die Schwefelblumen damit digerirt worden waren, weder beim Uebersättigen mit Salzsäure noch durch später hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas ein gelbes Präcipitat geben. Es würde einen Arsengehalt anzeigen. War das Arsen als Schwefelarsen in den Schwefelblumen enthalten, so wird es durch Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure als Schwefelarsen wieder abgeschieden. War es als arsenige Säure vorhanden, so wird es ebenfalls durch das Ammoniak extrahirt und aus der durch Salzsäure angesäuerten Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen präcipitirt.

### 4) Schwefelpräcipitat.

Sulphur präcipitatum.

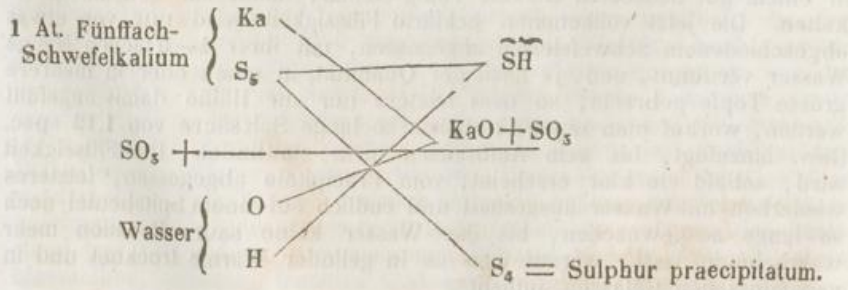
Schwefelmilch, Lac Sulphuris. Präcipitirter Schwefel.

Darstellung. Wenn man Kali-Natron- oder Kalkschwefelleber in Wasser löst und die filtrirte Lösung mit einer gewässerten Säure versetzt, so fällt ein milchweisses Pulver zu Boden, das nach gehörigem Auswaschen mit Wasser, getrocknet das verlangte Präparat darstellt.

Die wohlfeilste Methode der Darstellung ist folgende: Man erhitzt in einem gusseisernen Kessel 30 Theile gut gebrannten Kalk, nachdem man denselben mit Wasser gelöscht und in Kalkhydrat verwandelt hat, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, mit 200 Theilen Wasser bis zum Sieden und setzt allmälig so viel Schwefelblumen oder fein gepulverten, arsenfreien Stangenschwefel zu, bis nichts mehr davon aufgenommen wird und wozu, je nach der Reinheit des Kalks, 60—70 Theile erforderlich sind. Nach einem einstündigen Kochen lässt man erkalten, filtrirt die klare Flüssigkeit ab und wiederholt das Kochen des Rückstandes nochmals in gleicher Weise mit 200 Theilen Wasser, filtrirt abermals, vermischt die beiden Filtrate miteinander und lässt sie 12—24 Stunden in einem gut bedeckten Gefässe ruhig stehen, damit sie vollständig erkalten. Die jetzt vollkommen geklärte Flüssigkeit wird nun von etwas abgeschiedenem Schwefeleisen abgegossen, mit ihrer 4—5fachen Menge Wasser verdünnt, und, je nach der Quantität, in einen oder in mehrere grosse Töpfe gebracht, so dass letztere nur zur Hälfte damit angefüllt werden, worauf man unter Umrühren so lange Salzsäure von 1,12 spec. Gew. hinzufügt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit wird, sobald sie klar erscheint, vom Präcipitate abgegossen, letzteres wiederholt mit Wasser ausgesüsst und endlich auf einem Spitzbeutel noch so lange ausgewaschen, bis das Wasser keine saure Reaction mehr wahrnehmen lässt, worauf man es in gelinder Wärme trocknet und in verschlossenen Gefässen aufhebt.

Beim Kochen des Kalks mit Schwefel und Wasser entstehen zwei Verbindungen, nämlich unterschwefligsaurer Kalk und fünffach Schwefelcalcium. Kommt nun Salzsäure hinzu, so werden die beiden Verbindungen nebst der Salzsäure selbst in der Art zerlegt, dass, wenn man 3 At. Kalk angewendet hat und also in der Flüssigkeit 1 At. sauren unterschwefligsauren Kalk und 2 At. fünffach Schwefelcalcium als vorhanden annehmen darf, sich 3 At. Chlorcalcium und 2 At. Schwefelwasserstoffgas bilden, während 10 At. Schwefel aus dem Schwefelcalcium und gegen 1 At. Schwefel aus dem unterschwefligsauren Kalk als Präcipitat sich absondern. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht zum Theil gasförmig, zum Theil erfolgt auch beim Zusammentreffen mit der unterschwefligen Säure wechselseitige Zersetzung, indem sich Wasser bildet und Schwefel abscheidet.

Eine sehr zu empfehlende Methode ist auch nach meiner Erfahrung folgende: Man verschafft sich durchs Glühen von 1 At. = 96,2 Gewichtstheilen schwefelsaurem Kali mit 6 At. oder 36 Gewichtstheilen gepulverter Holzkohle in einem hessischen Schmelztiegel ein Einfachschwefelkalium, und löst in der noch in feurigem Flusse befindlichen Masse unter Umrühren 4 At. = 64 G.-Th. Schwefel auf, giesst sie aus, löst sie in Wasser und setzt endlich der filtrirten, durch 24 stündige Ruhe vollkommen geklärten und erkalteten Flüssigkeit, unter beständigem Umrühren, allmählig 1 At. = 49 G.-Th. mit seiner 12 fachen Menge Wasser vermischte Schwefelsäure zu, sammelt das erhaltene Präcipitat und behandelt es wie oben. Wenn man gut gearbeitet hat, so gewinnt man 4 At. = 64 G.-Th. Schwefelniederschlag. Beim Zusammenschmelzen des schwefelsauren Kali mit Kohlenpulver, wird Kohlenoxydgas und Einfachschwefelkalium gebildet. Ersteres entweicht, letzteres befindet sich mit etwas überschüssiger Kohle gemengt im Tiegel im feurigen Flusse und lässt sich durchs Umrühren mit einem eisernen Stabe leicht noch mit 4 At. Schwefel vereinigen, so dass 1 At. 5-fach Schwefelkalium gebildet wird. Beim Zersetzen der wässerigen Auflösung dieser Verbindung durch gewässerte Schwefelsäure entsteht 1 At. Schwefelwasserstoffgas, 1 At. schwefelsaures Kali und 4 At. Schwefel fallen heraus, wobei die Elemente von 1 At. Wasser mit in Action treten, so dass der Wasserstoff mit 1 At. Schwefel als Schwefelwasserstoffgas entweicht, während der Sauerstoff das Kalium zu Kali oxydirt, das nachher mit der Schwefelsäure wieder schwefelsaures Kali bildet.



Zur Zersetzung des Schwefelkaliums und Schwefelnatriums kann gewässerte Schwefelsäure angewendet werden. Das Schwefelcalcium muss jedoch durch Salzsäure zersetzt werden, weil sonst schwefelsaurer Kalk entstehen und das Präcipitat verunreinigen würde.

Eigenschaften und Prüfung. Der Schwefelniederschlag stellt ein geruch- und geschmackloses Pulver von gelblichweisser Farbe dar, das beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen sich vollständig verflüchtig muss. Hinterbleibt ein Rückstand, so wird er abwechselnd mit Wasser und Salzsäure behandelt und die Lösung mit Chlorbarium, Platinchlorid, oxalsaurem Ammoniak und Kaliumeisencyanid auf Schwefelsäure, Kali, Kalk und Eisen geprüft, die als schwefelsaures Kali, Gyps und Schwefeleisen das Präparat infolge nachlässiger Darstellung oder absichtlicher Verfälschung verunreinigen können. Auf Arsen wird wie bei den Schwefelblumen angegeben wurde untersucht.

### 5) Schwefelbalsam.

Balsamum sulphuris.

Darstellung. Man erhitzt in einem irdenen Topfe, oder in einer tiefen Porzellanschale Leinöl bis nahe zum Sieden, trägt hierauf, auf 8 Theile Oel, 1 Theil scharf ausgetrocknete und erwärmte Schwefelblumen unter Umrühren ein und fährt mit dem Erhitzen solange fort, bis das Ganze eine homogene, balsamähnliche Masse darstellt.

Das Erhitzen muss mit Vorsicht geschehen, damit die Masse nicht zu stark aufschäume, oder sich gar entzünde; auch muss ein Gefäss angewendet werden, das nur bis zum vierten Theile angefüllt wird und leicht verschlossen werden kann im Fall eintretender Entzündung.

Eigenschaften. Eine schwarzbraune, gallertartige Masse von unangenehmem Geruch, löslich in ätherischen und fetten Oelen. Sie führt die Namen Corpus pro balsamis, s. Balsamum sulphuris simplex, s. Oleum lini sulphuratum, und ist die Basis für einige Arzneimittel, die früher äusserlich und innerlich angewendet wurden. So wurde z. B. durch Digestion des beschriebenen einfachen Schwefelbalsams mit 8 Th. Terpentinöl der Balsamum sulphuris terebinthinatum und durch Digestion mit 6 Theilen ätherischen Anisöls der Balsamum sulphuris anisatum erhalten.

Der einfache Schwefelbalsam ist mehr eine mechanische Lösung von Schwefel in Leinöl, als eine wirklich chemische Verbindung, obwohl das Leinöl beim Erhitzen mit dem Schwefel partielle Zersetzung erleidet, und einige, jedoch noch nicht genau erkannte Producte entstehen, als Schwefelkohlenstoff und einige Brenzkörper.

### 6) Schwefelsäure.

Acidum sulphuricum.

$SO_3 = 40$.

Die Schwefelsäure kömmt sehr häufig an Basen gebunden in der Natur vor, besonders an Kalk, Talkerde und Baryterde, im Gypse, Bittersalze, Schwerspathe etc. und war schon im 15. Jahrhunderte als eine eigenthümliche Säure bekannt. Man unterscheidet im Handel zwei Sor-

ten, die zufolge ihrer Gewinnung und ihres Wassergehaltes wesentlich von einander verschieden sind. Die eine Sorte wird aus dem Eisenvitriol abgeschieden und deshalb Vitriolsäure, oder da sie an der Luft weisse Dämpfe verbreitet und eine ölartige dickflüssige Beschaffenheit zeigt, rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl, Acidum vitrioli, Acid. sulphuricum fumans, Oleum vitrioli, genannt. Die zweite Sorte wird aus ihren Elementen, aus Schwefel und Sauerstoff, oder eigentlich aus schwefliger Säure und Untersalpetersäure unter Mitwirkung von Wasserdampf und atmosphärischer Luft gebildet und erscheint unter den Namen concentrirte Schwefelsäure, englische Schwefelsäure, Acidum sulphuricum concentratum s. Acid. sulphuricum anglicanum im Handel.

### a) Vitriolsäure, rauchende Schwefelsäure.

Acidum vitrioli. Acidum sulphuricum fumans.

$$SO_3 + Aq. + x\ SO_3.$$

Die Vitriolsäure wird in Deutschland hauptsächlich im Erzgebirge zu Nordhausen, und in Böhmen zu Radnitz, aus Eisenvitriol dargestellt.

Darstellung. Der Eisenvitriol wird durch mässiges Erhitzen von dem grössten Theile seines Krystallwassers befreit, dabei aber auch gleichzeitig durch den Sauerstoff der Luft in basisch schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt und letzteres Salz hierauf in bauchigröhrenförmigen irdenen Retorten in einem Galeerenofen der Destillation unterworfen, und die Säure in ähnlichen Vorlagen aufgesammelt.

Ein Atom krystallisirter Eisenvitriol enthält 7 At. Krystallwasser. Beim Erhitzen entweicht es bis auf ein Atom, während das Eisenoxydul ein halbes Atom Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich in Eisenoxyd verwandelt, das nur locker an Schwefelsäure gebunden ist, so dass dieses Salz bei stärkerem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefelsäure und Wasser zerfällt, wobei das Eisenoxyd in der Retorte zurückbleibt, während die Schwefelsäure mit dem Wasser in die Vorlage übergeht. Der Rückstand in der Retorte wurde ehemals unter dem Namen Colcothar vitrioli in den Apotheken vorräthig gehalten. Er ist ein unreines Eisenoxyd, da der gewöhnliche Eisenvitriol selten ein chemisch-reines Salz darstellt, auch enthält er gewöhnlich nach Spuren von Schwefelsäure und wird als Farbe benutzt. Das Destillat ist Schwefelsäurehydrat, d. h. eine Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Wasser, nebst bald mehr, bald weniger wasserfreier Schwefelsäure, je nachdem der Eisenvitriol vor der Destillation schärfer oder schwächer erhitzt, also mehr oder weniger entwässert worden war.

Eigenschaften. Die Vitriolsäure erscheint als eine bräunlich weisse, an der Luft weisse Dämpfe bildende, höchst ätzende Flüssigkeit von 1,90 sp. Gew. Die Dämpfe entstehen durch den Gehalt an an wasserfreier Schwefelsäure, die das Wassergas aus der Atmosphäre verdichtet und sich in Schwefelsäurehydrat verwandelt. Unterwirft man dieselbe in einer Retorte einer Erhitzung von 110—120° R., so geht die wasserfreie Schwefelsäure in die unlutirte, trockene, durch Eis abzukühlende Vorlage über und verdichtet sich daselbst in weisser, eisähnlicher, nadel- oder sternförmig krystallinischer Gestalt,

während in der Retorte eine farblose Säure, Schwefelsäurehydrat, zurückbleibt, das nach gewechselter Vorlage durch stärkere Erhitzung überdestillirt werden kann, und wodurch eine reine, concentrirte, zum Arzneigebrauch zu verwendende, farblose Schwefelsäure, Acidum sulphuricum rectificatum erlangt wird. Letztere raucht nun nicht mehr an der Luft, und besitzt ein spec. Gew. von 1,84—1,85.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat ein spec. Gew. von 1,97, wird bei 20° tropfbarflüssig, gibt an der Luft dicke, weisse Dämpfe, aus, löst Indigo zu einer purpurrothen Flüssigkeit auf, geht mit Schwefel braune, blau und grüngefärbte Verbindungen ein und wirkt im höchsten Grade zerstörend auf alles Organische, indem sie wegen ihrer Verwandtschaft zum Wasser, ein Zusammentreten des Wasserstoffs und Sauerstoffs der organischen Substanz zu Wasser veranlasst, das sie aufnimmt und damit Abscheidung von Carbon, und dadurch Schwärzung der Substanz bewirkt.

Die Vitriolsäure ist stets in gut verschlossenen, mit gläsernen oder irdenen Stöpseln versehenen Gefässen aufzubewahren, absorbirt in offenen Gefässen über das 4fache ihres Gewichts Wasser aus der Atmosphäre und wird aus diesem Grunde auch vom Chemiker häufig zum Entwässern von Salz- oder andern Lösungen angewendet. Ihre Formel ist $SO_3 + \nabla +$ (mehr oder weniger) $SO_3$.

b) Concentrirte, englische Schwefelsäure.

Acidum sulphuricum concentratum s. anglicanum.

$$SO_3 + Aq = 49.$$

Sie wird in besondern Fabriken in allen Ländern Europas dargestellt. Früher wurde sie vorzüglich aus England in den Handel gebracht, woher der Name englische Schwefelsäure.

Darstellung. Man verbrennt ein Gemeng aus 4—8 Theilen Salpeter und 100 Theilen Schwefel bei gehörig regulirtem Luftzutritt in besonders construirten Oefen und leitet die Verbrennungsproducte, die vorzüglich aus Untersalpetersäure und schwefliger Säure bestehen, in grosse Kammern, deren Wände und Boden mit Bleiplatten bekleidet sind und die 6000 bis 100000 Kubikfuss Rauminhalt haben, während gleichzeitig Wasserdämpfe und Luft mit einströmen. Oder man leitet auch wohl nur schwefligsaures Gas, Wasserdampf und Luft in die Kammer und lässt Untersalpetersäure und Stickstoffoxydgas durchs Erhitzen von Zucker oder Syrup mit Salpetersäure, besonders in Gefässen entwickelt, hinzutreten, wo im Innern der Kammer ein ununterbrochener Oxydations- und Desoxydationsprocess eintritt und die sich bildende Schwefelsäure vom Wasser absorbirt, sich auf dem Boden der Kammer ansammelt. Wenn diese Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,41 — 1,43 erlangt hat, so wird sie zum Theil abgelassen und in bleiernen Pfannen bis zu 1,76 sp. Gew. abgedampft, die lezte Concentration aber endlich in gläsernen, in einem Galeerenofen liegenden Retorten, oder in einer Destillirblase aus Platin bewerkstelligt. Die letzte Entwässerung muss darum in Glas- oder Platingefässen vorgenommen werden, weil der Sied-

punkt der Säure sonst so hoch zu liegen kommen würde, dass die Bleipfannen schmelzten, auch würde dabei etwas Schwefelsäure verdampfen.

Die in der Bleikammer zurückgelassene Flüssigkeit wird wieder mit so viel Wasser verdünnt, dass ihr spec. Gew. 1,29 beträgt, ein Concentrationszustand, in welchem sie vorzüglich geeignet ist die gasigen Verbindungen in der Kammer zu absorbiren und zu zersetzen.

Bei der Bildung der Schwefelsäure nach der vorbeschriebenen Methode treten hauptsächlich folgende Körper in chemische Wechselwirkung: 1) Schwefligsaures Gas, 2) Untersalpetersäure, 3) Stickstoffoxydgas und 4) der Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Beim Zusammentreffen von schwefliger Säure und Untersalpetersäure entsteht schwefelssaures Stickstoffoxyd, $NO_2 + 2\ SO_3$ das sich in Gestalt von weissen Dämpfen in der Bleikammer zu Boden senkt, in dem daselbst befindlichem Wasser aber in seine Bestandtheile, in Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas zerfällt, wobei die Schwefelsäure vom Wasser absorbirt wird, während das Stickstoffoxydgas durch den Sauerstoff der einströmenden Luft sich wieder zu Untersalpetersäure oxydirt, die nun eine abermalige Verbindung mit dem einströmenden schwefligsauren Gase eingeht etc. Das aus der desoxydirten Luft abgeschiedene Stickgas entweicht fortwährend durch einen über der Bleikammer mit einer zum Reguliren bestimmten Klappe versehenen Kanal, und durch einen Dampfkessel wird von Zeit zu Zeit Wasserdampf in die Kammer geleitet, wodurch die Dämpfe des schwefelsauren Stickstoffoxydgases rascher verdichtet und zersetzt werden.

Da die Untersalpetersäure nur die Function eines Sauerstoffträgers bei der Schwefelsäurebildung versieht, indem sie eines Theils von der schwefligen Säure desoxydirt, anderntheils von dem Sauerstoffe der Luft aber wieder oxydirt wird, so erklärt sich hieraus, dass eine kleine Quantität derselben grosse Quantitäten schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande ist; ja würde man im Stande sein, den ganzen Process vollkommen zu beherrschen, so dass stets die rechten Mengen Wasserdampf, atmosphärische Luft und schweflige Säure in der Kammer vorhanden wären, so würde man mit einer und derselben bestimmten Quantität von Untersalpetersäure unendliche Mengen von schwefliger Säure in Schwefelsäure verwandeln können.

Eigenschaften. Diese Schwefelsäure kann als ein Schwefelsäurehydrat, wenn sie richtig dargestellt worden war, betrachtet werden; in der Regel enthält sie jedoch etwas mehr als 1 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure. Ihr spec. Gew. ist 1,84. Sie raucht nicht an der Luft und ist mit mehreren Stoffen zufolge der Art ihrer Darstellung verunreinigt, so dass man sie nur in ihrem rectificirten Zustande in der Arzneikunde anwenden darf.

Die Rectification derselben unternimmt man mit kleinen Quantitäten aus gläsernen Retorten im Sandbade, wobei man 4 — 6 Pfunde in die Retorte gibt, Platinspäne oder gewaschene grobe Quarzkörner hinzufügt, um die Bildung grosser Dampfblasen und ein durch das Aufsteigen und Zerplatzen derselben erfolgendes Stossen in der Retorte zu verhindern, die ganze Retorte und den obersten Theil des Halses mit Sand umgibt und hierauf bei allmälig gesteigertem Feuer die Destillation in

die unlutirte Vorlage ausführt. Das Destillat ist wasserklar, farblos und siedet bei 260,8° R.

Verunreinigungen. Die Vitriolsäure enthält höchstens Spuren von Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, hin und wieder Selen und Arsen; durch Destillation wird sie von den drei ersten Körpern befreit. Ist sie arsenhaltig, so reibt man sie mit Eisenoxydhydrat in einem Porzellanmörser zusammen und unterwirft sie einer Destillation, wo die arsenige Säure durch das Eisenoxyd gebunden zurückbleibt. Auf 1 Pfd. Säure werden $1\frac{1}{2}$—2 Drachmen Eisenoxyd angewendet.

Enthält sie Selen, so stellt sich beim Vermischen mit gleichen Theilen Wasser eine röthliche Trübung ein. Nach ruhigem Hinstellen lagert sich das abgeschiedene Selen am Boden des Gefässes ab, worauf man die Flüssigkeit abgiesst und durchs Verdunsten bis auf das halbe Volum wieder concentrirt.

Arsenige Säure wird durch Schwefelhydrogengas in der mit Wasser verdünnten Säure an der sich einstellenden gelben Trübung erkannt.

Beim Verdampfen in einem Porzellanschälchen darf kein Rückstand bleiben, wenn die Säure frei von Erden und Metalloxyden ist.

Die in den Bleikammern gewonnene Säure ist bei weitem unreiner als die Vitriolsäure und enthält gewöhnlich schwefelsaures Kali, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Salpetersäure und arsenige Säure. Die drei ersten Substanzen bleiben bei der Destillation der Säure in der Retorte zurück. Von der Salpetersäure wird sie durchs Erhitzen befreit und unterwirft man sie der Destillation, so vertauscht man, nachdem einige Unzen abdestillirt sind, die Vorlage mit einer andern.

Arsen und Selen werden wie bei der Vitriolsäure nachgewiesen und geschieden. Eine braune Farbe der Säure rührt gewöhnlich von Carbon her, das sich aus hineingekommenen organischen Substanzen abgeschieden hat.

Enthält sie viel Salpetersäure, so zeigen sich beim Erhitzen der Säure mit etwas Kupferfolie in einer Glasröhre braune Dämpfe von salpetriger Säure. Die Erkennung der genannten Verunreinigungen ist specieller angezeigt im 3 Bde. bei der betreffenden Körpern.

### 7) Schweflige Säure.

Acidum sulphurosum.

$$SO_2 = 32{,}16.$$

Die schweflige Säure wird in den Umgebungen thätiger Vulkane angetroffen und ist seit den frühesten Zeiten bekannt.

Darstellung. Sie wird stets gebildet beim Verbrennen des Schwefels unter dem Zutritt der Luft, oder beim Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden oder beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber etc.

Im ersten Falle nimmt ein Atom Schwefel 2 Atome Sauerstoff aus der Luft, im zweiten aber aus dem Metalloxyde auf, und entweicht als schwefligsaures Gas. Im dritten Falle wird der Schwefelsäure durch das Me-

tall 1 At. Sauerstoff entzogen, die partiell desoxydirte Schwefelsäure entweicht als schwefligsaures Gas, während das gebildete Metalloxyd sich mit unzersetzter Schwefelsäure vereinigt und als ein schwefelsaures Salz zurückbleibt.

Auf 3 Theile Schwefelsäure wendet man 1 Theil Kupferspäne an. Wählt man Quecksilber, so werden gleiche Theile Säure und Quecksilber genommen. Hat man grössere Quantitäten schwefliger Säure herzustellen, so erhitzt man in einer gusseisernen Retorte (in einer Quecksilberflasche) ein Gemeng von 1 Theil Schwefel mit 8 Theilen Manganhyperoxyd, wobei man in allen Fällen die Retortenmündung mit einer Gasleitungsröhre versieht.

Eigenschaften. Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas von 2,21 sp. G. von erstickend wirkenden Geruch, bleicht rothe und violette Pflanzenpigmente, indem es eigenthümliche, farblose Verbindungen damit eingeht, die durch Alkalien und Säuren zersetzt werden, röthet Lakmus und kann durch starke Erkältung zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,45 sp. G. verdichtet werden, die schon bei 10° siedet und beim Verdampfen starke Kälte erzeugt. Das Wasser absorbirt bei mittler Temperatur gegen das 44fache seines Volumens, erlangt dadurch ein spec. Gew. von 1,04, und die oben angeführten wesentlichsten Eigenschaften der schwefligen Säure. An der Luft entweicht ein Theil der schwefligen Säure gasförmig, während ein anderer Theil Sauerstoff aufnimmt und sich in Schwefelsäure verwandelt.

Bei der Darstellung des schwefligsauren Wassers leitet man das Gas geradezu in mit Wasser gefüllte Flaschen, die äusserlich durch Eis abgekühlt werden, und hebt dieselben, wenn sie kein Gas mehr aufnehmen, gut verschlossen an kühlen Orten auf.

Verunreinigung. Sie kann in Schwefelsäure bestehen und wird durch Chlorbariumlösung erkannt, die in der gewässerten schwefligen Säure einen weissen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag hervorruft. Ist die schweflige Säure rein, so löst sich das Präcipitat in Salzsäure.

## E. Chlor und chlorhaltige Präparate.

### 1) Chlor.

Chlorum.

$Cl = 35,47$.

Das Vorkommen des Chlors in der Natur, seine Entdeckung, seine Eigenschaften im gasigen, im tropfbarflüssigen und in vom Wasser absorbirten Zustande, so wie die Theorie der Darstellung ist bereits im 2. Bde. S. 96 angeführt worden, und ich füge rücksichtlich der Bereitung des Chlorwassers nur noch hinzu, dass man das Chlorgas aus dem Entbindungsgefässe zuerst in ein Gefäss zu leiten hat, dessen Boden etwa 2 Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist, damit hierin die mit übergeführte Salzsäure, wenn zur Darstellung Salzsäure und Manganhyperoxyd angewendet wird, oder wenn Kochsalz, Schwefelsäure und Manganhyperoxyd genommen worden sind, die etwa davon bei rascher Gasentwickelung mechanisch mit fortgerissenen Substanzen zurückgehalten werden.

Prüfung. Chlorgas und Chlorwasser dürfen nur für kurze Zeit vorräthig gehalten werden, denn es bildet sich sonst unter Wasserzersetzung und Sauerstoffentwicklung, Salzsäure. Am Lichte erfolgt die Zersetzung sehr rasch, im dunklen Raume langsam. Ein gesättigtes Chlorwasser besitzt eine grünlich gelbe Farbe, den erstickenden Chlorgeruch, einen zusammenziehenden Geschmack und zerstört augenblicklich die Farbe hineingebrachter Lakmustinctur. 400 Gran enthalten etwa 3 Gran Chlor. Enthält es Salzsäure, so wird so wird Lakmuspapier geröthet, wenn nicht das Chlor bedeutend überwiegend ist. Schüttelt man Chlorwasser mit Quecksilber bis der Chlorgeruch verschwunden ist und setzt der filtrirten Flüssigkeit sodann salpetersaure Silbersolution zu, so entsteht ein mehr oder weniger starker Niederschlag von Chlorsilber, wenn das Chlorwasser Salzsäure enthalten hatte, denn beim Schütteln mit metallischem Quecksilber wird das Chlor absorbirt und unlösliches Quecksilberchlorür gebildet, während die Salzsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt und hierauf durch Silbersolution gefällt wird. Wendet man hiezu eine bestimmte Gewichtsmenge Chlorwasser an and sammelt das gebildete Chlorsilber, so lässt sich aus dessen Gewichte der Gehalt an Salzsäure berechnen. S. 3. Bd. S. 29.

### 2) Chlorwasserstoffsäure. Salzsäure.

Acidum hydrochloricum s. muriaticum.

$$ClH = 36,47.$$

Die Salzsäure war schon im 15. Jahrhunderte bekannt, ihre Bestandtheile wurden jedoch erst im Jahr 1811 von Davy nachgewiesen. Sie findet sich in geringer Menge in den Exhalationen der Vulkane und im Magensafte der Thiere.

Darstellung. Sie wird durch Destillation des Kochsalzes mit Schwefelsäure aus einer tubulirten gläsernen Retorte, die mit einem tubulirten Kolben versehen ist, aus dessen Tubulus eine zweischenkliche Weltersche Glasröhre in eine Flasche mit Wasser reicht, die mit Eis umgeben ist, erhalten. Die Retorte darf nur zur Hälfte mit dem Destillationsgemeng angefüllt sein, der vorgelegte tubulirte Kolben braucht nur den achten Theil des Rauminhaltes der Retorte zu haben, da er nur als Sicherheitsgefäss dient, um bei zu rascher Feuerung etwa mechanisch mit übergeführt werdende Theile aus der Retorte aufzunehmen; die Gasleitungsröhre reicht nur so weit in das Wasser der Flasche, dass die Mündung der Röhre durch Wasser geschlossen ist; und die Flasche wird nur höchstens zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt.

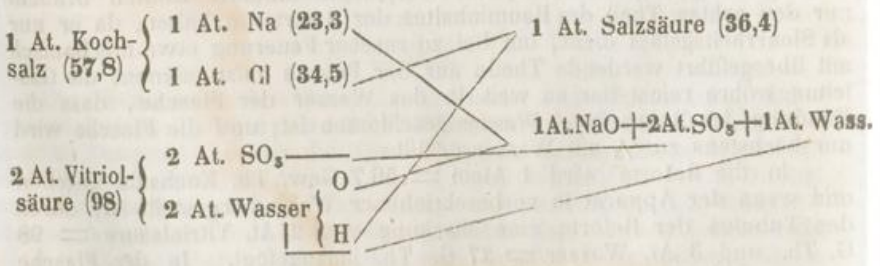
In die Retorte wird 1 Atom = 56,7 Gew. Th. Kochsalz gegeben und wenn der Apparat in vorbeschriebener Weise hergestellt ist, durch den Tubulus der Retorte eine Mischung von 2 At. Vitriolsäure = 98 G. Th. und 3 At. Wasser = 27 G. Th. hinzugefügt. In der Flasche werden 6 At. Wasser oder 54 Gew. Th. vorgeschlagen. Ueberlässt man das Ganze einer 12stündigen Ruhe, bevor man Feuer unter die Sandkapelle gibt, so erfolgt bei späterem allmähligem Erhitzen eine gleichförmige Gasentwickelung und der ganze Process, dessen Ende sich durch

aufhörende Gasentwickelung ankündigt, ist gefahrlos innerhalb weniger Stunden beendigt. Der Kolben wird mit dem Retortenhalse durch mit Mehlkleister bestrichene Blase oder durch eine Kautschucklamelle verbunden. Die Gasleitungsröhre ist blos durch einen gutschliessenden Korkstöpfel in dem Tubulus des Kolbens befestigt, während des andere Ende in die unverschlossene Flasche reicht. Die Flasche enthält eine farblose Säure von 1,14 spec. G., etwa 92—93 Gew. Th. betragend. Im Kolben befinden sich bis gegen 11 Gew. Th. einer stärkern mehr oder weniger gelbgefärbten, jedoch ebenfalls reinen Salzsäure, wenn die Destillation gut ausgeführt worden war, die an der Luft weise Dämpfe ausgibt. Die ganze Ausbeute des Destillats an Gewicht beträgt gegen 104 Gew. Th. Der Gehalt an wasserfreier Salzsäure ist 36 Gew. Th.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz wird nicht allein dieses, sondern auch 1 At. Wasser zerlegt. Der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, die gasförmig entweicht und von dem vorgeschlagenen Wasser absorbirt wird, der Sauerstoff aber oxydirt das Natrium, das sich hierauf mit der Schwefelsäure vereinigt und als saures sohwefelsaures Natron mit 1 At. Wasser verbunden in der Retorte zurückbleibt.

Wenn man nur 1 At. Schwefelsäure anwendet, so wird das Kochsalz erst vollständig zerlegt, wenn der Rückstand bis zum Glühen erhitzt wird, wobei man Gefahr läuft die Retorte zu verlieren. Oder man muss die Schwefelsäure mit vielem Wasser verdünnen, so dass die Salzsäure nicht gasförmig wie oben, sondern sogleich mit Wasser verbunden überdestillirt. Bei Anwendung von 2 At. Schwefelsäure geht die ganze Operation leicht und rasch von Statten.

Wird die Schwefelsäure, ohne sie vorher mit etwas Wasser verdünnt zu haben, zu dem Kochsalze gegeben, so erfolgt die Gasentwickelung so tumultuarisch, das Aufschäumen in der Retorte ist so bedeutend, dass man ein Uebersteigen in die Vorlage zu befürchten hat. Man kann dies verhindern, wenn man die Schwefelsäure in solchem Falle in Zwischenräumen in die Retorte bringt, und zu diesem Behuf den Tubulus derselben mit einer Welterschen Kugelröhre versieht, so dass die Röhre selbst durch Schwefelsäure geschlossen ist.




Eigenschaften. Im einfachsten Zustande bildet die Salzsäure ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch und Geschmack und von 1,254 spec. G., das bei einem Druck von 40 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet wird. Es besitzt grosse Affinität zum Was-

ser, erscheint daher als weisser Dampf, so wie es mit der Luft in Berührung kömmt, indem es das Wassergas daraus absorbirt und als Salzsäurehydrat auftritt. Wird es bei seiner Entbindung in ein Gefäss mit Wasser geleitet, so wird es rasch absorbirt und die Verdichtung erfolgt unter einem klappernden Geräusch, von dem raschen Zusammenschlagen der Gasblasen im Wasser herrührend. Dabei wird eine solche Summe von Wärme abgesetzt, dass die Flüssigkeit sich bald erhitzen würde, würde sie nicht durch eine Umgebung von Eiswasser abgekühlt. Die Gasleitungsröhre braucht nur einige Linien tief im Wasser zu münden, weil die Wassertheilchen, welche Gas aufgenommen haben, dadurch specifisch schwerer werden, nach unten sinken, specifisch leichteren Platz machen, und dadurch eine Strömung in der Flüssigkeit bewirken.

Bei 0° C. kann das Wasser das 464fache seines Volums von salzsaurem Gase absorbiren. Die Flüssigkeit besitzt alsdann ein spec. G. von 1,21, stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und kann als eine Verbindung von 1 At. Salzsäure und $4^1/_2$ At. Wasser, betrachtet werden, die dem Gewichte nach aus 42,43 Salzsäure und 57,57 Wasser besteht und rauchende Salzsäure, Acidum muriaticum fumans s. concentratum genannt wird. Der Siedpunct der Salzsäure ist, je nach der Concentration der Säure, ein verschiedener und nur constant bei einer Säure von 1,096 sp. G., die bei 110° C. siedet, unverändert destillirt werden kann, und 19 p. C. Säure enthält. Enthält sie weniger, so liegt ihr Siedpunct ebenfalls niedriger, d. h. sie siedet schon bei einer geringeren Temperatur, wie z. B. eine Säure von 1,19 sp. G., die schon bei 60° C. kocht. Dieses Kochen beruht jedoch mehr in dem durch das Entweichen des salzsauren Gases verursachten Aufwallen, das sich immer mehr vermindert, bis der Siedpunkt endlich auf 110° C. gestiegen ist. Bei — 44° C. erstarrt die concentrirteste Salzsäure zu einer butterähnlichen Masse.

In den Officinen hebt man die Salzsäure in zweierlei Concentrationszuständen auf, als Acidum muriaticum concentratum und als Acid. mur. dilutum. Die zum Arzneigebrauche anzuwendende muss das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene bestimmte Gewicht besitzen. Je grösser der Wassergehalt der Säure ist, um so geringer ist ihr spec. Gewicht, wie nachstehende Tabelle zeigt.

| Spec. Gew. | Procente | Spec. Gew. | Procente | Spec. Gew. | Procente | Spec. Gew. | Procente | Spec. Gew. | Procente |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,210 | 42,43 | 1,162 | 32,62 | 1,112 | 22,83 | 1,064 | 13,05 | 1,018 | 3,67 |
| 1,200 | 40,78 | 1,154 | 30,99 | 1,104 | 21,20 | 1,056 | 11,42 | 1,012 | 2,45 |
| 1,193 | 39,15 | 1,145 | 29,36 | 1,096 | 19,57 | 1,048 | 9,77 | 1,006 | 1,22 |
| 1,186 | 37,52 | 1,137 | 27,73 | 1,088 | 17,94 | 1,040 | 8,16 | 1,004 | 0,82 |
| 1,178 | 35,88 | 1,129 | 26,10 | 1,080 | 16,31 | 1,032 | 6,53 | 1,002 | 0,41 |
| 1,170 | 34,25 | 1,121 | 24,47 | 1,072 | 14,68 | 1,024 | 4,89 | | |

Verunreinigungen. Sie können in Schwefelsäure, Eisen, Arsenchlorid und schwefelsaurem Natron bestehen.

Reine Salzsäure erscheint farblos und hinterlässt beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen keinen Rückstand. Schwefelsaures Na-

tron, so wie andere feuerbeständige Körper würden dabei hinterbleiben. Ersteres lässt sich an seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und durch den weissen Niederschlag, den seine Lösung mit Chlorbarium hervorbringt, erkennen. Ein gleiches Verhalten gegen Chlorbariumlösung zeigt auch die Salzsäure bei einem Gehalte an Schwefelsäure.

Eisen wird in gelben Flocken als Eisenoxydhydrat beim Uebersättigen der Salzsäure mit Ammoniakflüssigknit abgeschieden. Arsen scheidet sich in gelben Flocken als Schwefelarsen ab, wenn gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in die Säure geleitet wird.

Von schwefelsaurem Natron kann die Salzsäure durch nochmalige Destillation befreit werden, dessgleichen auch von Schwefelsäure, wobei man etwas Kochsalz (auf 1 Pfd. Salzsäure etwa ½ — 1 Loth) zusetzt. Das Chlorarsen wird durch mehrtägiges Digeriren mit metallischem Quecksilber, unter öfterem Umschütteln zersetzt und das Arsen als graues Pulver abgeschieden. Man hat die Flüssigkeit zuletzt auf Arsen durch Schwefelwasserstoff zu prüfen, zu filtriren und endlich nochmals abzudestilliren. Ein Selengehalt, im Fall die zur Destillation verwendete Schwefelsäure selenhaltig gewesen wäre, (durch einen Gehalt dieser Säure an Arsen kann die Salzsäure auch nur mit diesem Metalle verunreinigt werden) wird an dem rothbraunen Absatze am Boden der Flaschen beim ruhigen Hinstellen derselben erkannt. Man sondert ihn durch vorsichtiges Abgiessen der Salzsäure.

## F. Jod und jodhaltige Präparate.

### 1) Jod.

Jodum.

J = 126,56.

Das Jod selbst ist bereits Bd. 2. S. 99 rücksichtlich seines Vorkommens, seiner Gewinnung und seiner Eigenschaften beschrieben worden, die chemischen Verbindungen des Jods aber haben grösstentheils nur einen wissenschaftlichen Werth und werden, mit wenigen Ausnahmen nicht in der Arzneikunde angewendet, wesshalb in dem vorliegenden Abschnitte auch nur einiger, meist mechanischer Verbindungen dieses Körpers, so wie der Prüfung seiner selbst auf seine Reinheit gedacht werden kann.

Prüfung. In einem Platinlöffelchen erhitzt muss sich Jod vollkommen verflüchtigen, so wie in Alkohol vollständig auflösen. Verfälschungen mit Graphit, Braunstein und Steinkohle, denen es bisweilen unterliegt, bleiben in beiden Prüfungen zurück und können nun weiter untersucht werden. Ein Zusatz von Wasser, um sein Gewicht zu vermehren, gibt sich schon durch die feuchte Beschaffenheit kund und der Wassergehalt kann dadurch bestimmt werden, dass man mit einer bestimmten Gewichtsmenge frisch geschmolzenen Chlorcalciums ein bestimmtes Gewicht Jod zusammenreibt und das Gemeng sodann in einem Platintiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung des Jods erhitzt, wo die

Gewichtszunahme des Chlorcalciums die Quantität des beim Jod gewesenen Wassers ausdrückt.

### 2) Jodtinctur.

Tinctura Jodii.

Man löst nach Vorschrift der Landespharmacopöe eine bestimmte Gewichtsmenge Jod in einer bestimmten Quantität Alkohol von bestimmten Alkoholgehalt auf, indem man das Jod in das Glas gibt, den Alkohol sodann hinzufügt und die Lösung durchs Umschütteln bewirkt, und hebt die Lösung gut verschlossen an einem dunkeln Orte auf. Gewöhnlich wird ein Theil Jod in 12 Theilen Weingeist gelöst.

Eigenschaften. Eine rothbraune, stark nach Jod riechende und schmeckende Flüssigkeit, die nur in kleinen Quantitäten vorräthig gehalten werden darf, da sie sich, besonders am Lichte leicht zersetzt, Jodäther und Hydriodsäure bildet. Beim Vermischen mit Wasser wird Jod abgeschieden, auch wird sie leicht durch organische und andere Substanzen zersetzt, weshalb sie nur für sich, oder mit einem einfachen Zuckersyrup verordnet werden darf. Sie ist stets ein unzuverlässiges Jodpräparat. Noch unzuverlässiger ist wegen seiner grossen Flüchtigkeit die ätherische Jodtinctur, Tinctura Jodii aetherea, eine Auflösung von Jod in Aether, die früher verordnet wurde.

### 3) Jodamylon. Jodstärkmehl.

Amylum jodatum.

Darstellung. Man vermischt in einem Glas- oder Porzellanmörser eine Auflösung von 1 Theil Jod in 24 Theilen Alkohol, mit einem aus 24 Theilen Amylon und 24 Theilen kaltem Wasser gebildeten Brei, gibt hierauf die gut gemischte Masse auf ein Filter und wäscht sie daselbst so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe farblos abläuft, worauf man den Inhalt des Filters zwischen Fliesspapier trocknet uud in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Jodamylon ist ein schwarzblaues, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver von einem faden, Amylon ähnlichen, schwachen Jodgeschmack. Beim Kochen mit Wasser bildet es keinen Kleister, sondern eine nur dickflüssige, schleimige Masse unter Entwicklung von Jodgeruch.

### 4) Jodschwefel.

Sulphur jodatum.

$S_2J = 158,6$.

Darstellung. Man reibt 1 Theil gewaschene Schwefelblumen mit 4 Theilen Jod zusammen, bringt sodann das Gemeng in ein Glaskölbchen und erhitzt dasselbe langsam bis zum Schmelzen der Masse, die sich nach dem Erkalten leicht von den Wänden des Glases ablöst und in verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Man kann den Jodschwefel als eine lockere Verbindung von 1 At. Jod und 2 At. Schwefel

betrachten. Bei seiner Darstellung verflüchtigt sich stets etwas Jod, so dass das oben angeführte Verhältniss von Jod und Schwefel nach dem Schmelzen ziemlich genau eine Masse von 1 At. Jod = 126,5 G. Th. auf 2 At. Schwefel = 32 G. Th. liefert.

Eigenschaften. Der Jodschwefel erscheint als eine dunkelgraue, krystallinische, metallisch-glänzende Masse von schwachem Jodgeruch und unangenehmen Geschmack, die in Wasser unlöslich ist, von Weingeist aber partiell zersetzt wird, indem sich das Jod darin auflöst. Beim Erhitzen schmilzt er, dabei verflüchtigt sich zuerst das Jod in blauen Dämpfen, hierauf der Schwefel, so dass dadurch seine Reinheit, indem er beim fortgesetzten Erhitzen nichts hinterlassen darf, erkannt werden kann.

## G. Brom und bromhaltige Präparate.

Br = 78,39.

Das Brom ist bisher nur selten, theils im Wasser, theils in Alkohol gelöst, als Aqua Bromii s. solutio aquosa Bromii und als Tinctura Bromii in der Arzneykunde angewendet worden. Einige seiner chemischen Verbindungen werden später betrachtet werden, das Vorkommen, die Gewinnung und die Eigenschaften dieses Körpers aber wurden bereits im 2. Bde. S. 100 mitgetheilt.

## H. Bor und borhaltige Präparate.

B = 21,82.

Vom Bor ist S. 102 des 2. Bds. bereits das Erforderliche angeführt worden. Rücksichtlich der Borsäure aber, deren Darstellung und Eigenschaften ebenfalls daselbst abgehandelt worden sind, erhält man nach Wittstein eine reine Borsäure, wenn man den Borax mit Salzsäure und nicht mit Schwefelsäure zerlegt und dazu 4 Theile Borax, 10 Theile siedendes Wasser und 3 Th. Salzsäure von 1,130 sp. Gew. anwendet. Die abgeschiedenen Krystalle werden nach Verlauf von 1—2 Tagen in einem Trichter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und abermals in der 6fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und umkrystallisirt.

Nsch diesem Verfahren wird Chlornatrium gebildet, die freigewordene Borsäure aber scheidet sich wegen ihrer geringeren Löslichkeit ab, denn das Chlornatrium erfordert nur 2 Theile, die Borsäure aber 19 Theile Wasser zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Prüfung. Sie kann in Folge ihrer Darstellung Chlornatrium enthalten, oder, wenn Schwefelsäure zu ihrer Abscheidung angewendet worden war, schwefelsäurehaltig seyn. Die Anwesenheit des ersteren wird an dem weissen Niederschlage erkannt, der durch eine salpetersaure Silbersolution in der wässerigen Lösung der Borsäure entsteht, die Gegenwart der Schwefelsäure gibt sich durch einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag beim Zutröpfeln einer salpetersauren Barytlösung zu erkennen.

# I. Cyan und cyanhaltige Präparate.

## 1) Cyan. Blaustoff.

Cyanogenium.

$NC_2$ oder Cy = 26,18.

Das Cyan ist nur in Verbindung mit Wasserstoff officinell, als Blausäure. S. 89, Bd. II. ist seiner bereits gedacht worden und es mag hier zur Ergänzung des dort Angeführten nur noch bemerkt werden, dass es in seinem isolirten Zustande ein farbloses Gas von 1,806 spec. Gew. bildet, welches bei einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären tropfbarflüssig wird und in diesem Zustande als eine farblose, höchst flüchtige Flüssigkeit von 0,9 sp. Gew. erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, stechenden, der Blausäure ähnlichen Geruch, brennt beim Zutritt der Luft mit violetter Flamme und wirkt giftig, Wasser absorbirt gegen das $4\frac{1}{2}$fache seines Volumens, Weingeist jedoch mehr. Beide Lösungen, besonders aber die wässrige, werden leicht zersetzt. Es bildet sich Blausäure, Kohlensäure, Ammoniak und eine braune Substanz.

Bei seiner Abscheidung aus Cyansilber, oder Cyanquecksilber hinterbleibt ein schwarzbraunes Pulver, das in seiner Constitution mit dem gasförmigen Cyan übereinstimmt, und Paracyan genannt wird. Gebildet wird das Cyan bei der Verkohlung thierischer Körper mit basischen Metalloxyden. Es werden dabei Cyanmetalle gebildet, die durch Behandlung mit Säuren Blausäure entwickeln.

## 2) Blausäure, Hydrocyansäure. Cyanwasserstoffsäure.

Acidum borussicum s. hydrocyanicum.

$NC_2H$ oder CyH = 27,18.

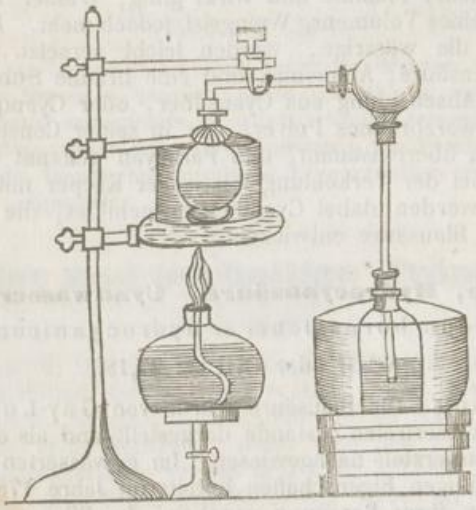
Darstellung. Die Blausäure wurde von Gay-Lussac im Jahre 1818 zuerst im wasserfreien Zustande dargestellt und als eine Verbindung von Cyan und Wasserstoff nachgewiesen. Im gewässerten Zustande hatte Scheele ihre giftigen Eigenschaften bereits im Jahre 1782 erkannt und eine Vorschrift zu ihrer Bereitung gegeben. Im Pflanzenreiche wird sie in den zu den Gattungen Prunus und Amygdalus gehörigen Pflanzen angetroffen und kann daraus durch Destillation mit Wasser in Verbindung mit einem ätherischen Oele abgeschieden werden. S. Bd. II. S. 191. 192 und 212.

In der Arzneikunde wird die Blausäure stark mit Wasser verdünnt angewendet, und es ist wegen ihrer höchst giftigen Eigenschaften unerlässlich, dass sie nicht allein mit Sorgfalt bereitet, aufbewahrt und dispensirt wird, sondern dass man sich vor ihrer Anwendung auch von ihrem Gehalte an wasserfreier Blausäure vergewissert. — Unter den vielen Vorschriften, die zu ihrer Darstellung gegeben worden sind, habe ich besonders die von Duflos, Wackenroder und Wittstein empfohlnen bewährt gefunden. Ich selbst wende folgendes Verfahren an.

Ein Atom = 211 Gran Kaliumeisencyanür wird fein zerrieben in einem kleinen Probirkolben von 6 Unzen Rauminhalt mit einer erkalteten

Mischung aus 4 At. = 196 Gran Vitriolsäure und 380 Gran Wasser übergossen und durch sanftes Bewegen des Glases vermischt. Das Glas wird hierauf mit einem Korke versehen, der eine rechtwinklich gebogene Glasröhre in ein tubulirtes Kölbchen von 1 ½ bis 2 Unzen Rauminhalt führt, dessen nach unten gekehrter Tubulus eine senkrechte 12 Zoll lange Glasröhre in einem Korke aufgenommen, die mit ihrem unteren Ende in ein Medicinglas taucht, welches zwei Unzen destillirtes Wasser enthält und in einer Schale mit kaltem Wasser steht.

Das Kölbchen wird nun in ein Blechgefäss mit einer Chlorcalciumlösung gestellt, deren Siedpunct + 118° C. beträgt und zwar so weit, dass die Chlorcalciumlösung bis zum Halse des Kölbchens reicht. Damit letzteres feststehe, wird es auf ein Leinwandbäuschchen gesetzt und durch den Arm eines Stativs gehalten. Ist der Apparat, der aus beistehendem Holzschnitt ersichtlich ist, so vorgerichtet, so schreitet man zur Destillation.



Die Chlorcalciumlösung wird durch eine untergestellte Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, und darin forterhalten. Das verdampfende Wasser derselben wird von Zeit zu Zeit ergänzt, so dass ihr Siedpunct immer zwischen + 115 und + 118° C. oscillirt und die Destillation solange fortgesetzt, bis kein Aufblähen der Masse im Kölbchen mehr wahrgenommen wird, nur noch sparsam Tropfen fallen und die zwei Unzen Wasser im vorgelegten Glase sich bis auf etwa zwei Unzen, fünf Drachmen vermehrt haben. Man erleichtert sich das Wiegen, wenn man in das leere tarirte Glas 2 Unzen 5 Drachmen Wasser wiegt, den Wasserstand äusserlich durch einen Feilstrich am Glase bezeichnet, und dann soviel davon wieder abgiesst, dass gerade nur 2 Unzen zurückbleiben.

Die Glasröhre, welche aus dem Tubulus des mittleren Kölbchens in das untergestellte Glas reicht, läuft locker durch einen durchbohrten Kork, womit das letztere verschlossen ist, so dass kein luftdichter Ver-

schluss stattfindet und das Glas beliebig gehoben und gesenkt werden kann, um die Röhre mehr oder weniger tief ins Wasser einsenken zu können, was man durch unter die Schale gelegte Holzklötzchen bewirkt.

Anfangs reicht die Röhre bis nahe zum Boden des Glases, gegen Ende der Destillation, und wenn das Wasser in die Röhre aufsteigt, darf sie nur die Oberfläche des Wassers berühren, damit dieses nicht in grösserer Menge in das Kölbchen trete, das überhaupt nur als Sicherheitskölbchen angebracht ist.

Wenn die Destillation beendigt ist, wird das Destillat abgenommen, das Glas mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen, umgeschüttelt und auf seinen Gehalt an wasserfreier Blausäure geprüft. Zu diesem Behufe werden 100 Gran davon abgewogen, mit 400 Gran destillirtem Wasser vermischt und solange tropfenweis mit einer Lösung von Lapis infernalis unter Umschütteln versetzt, bis dadurch keine Trübung mehr bewirkt wird. Der Niederschlag des gebildeten Cyansilbers wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, sodann auf einem Filter gesammelt, im Wasserbade scharf ausgetrocknet und gewogen. 134,5 Gran im Wasserbade scharf ausgetrocknetes Cyansilber enthalten 26,2 Gran Cyan und 108,3 Gran Silber und entsprechen 27,2 Gran wasserfreier Blausäure. Durch ein einfaches Proportionsexempel lässt sich aus dem durch den Versuch erhaltenen Cyansilber der Gehalt an Blausäure in der Flüssigkeit berechnen.

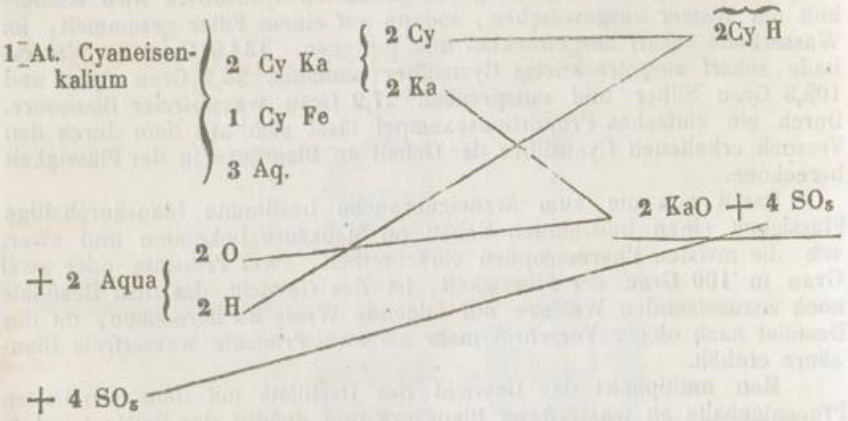
Damit nun die zum Arzneigebrauche bestimmte blausäurehaltige Flüssigkeit einen bestimmten Gehalt an Blausäure bekomme und zwar, wie die meisten Pharmacopöen vorschreiben, zwei Procente oder zwei Gran in 100 Gran der Flüssigkeit, ist das Gewicht das dem Destillate noch zuzusetzenden Wassers auf folgende Weise zu berechnen, da das Destillat nach obiger Vorschrift mehr als zwei Procente wasserfreie Blausäure enthält.

Man multiplicirt das Gewicht des Destillats mit dem ermittelten Procentgehalte an wasserfreier Blausäure und dividirt das Product mit 2, wodurch man das Gewicht bekömmt, bis zu welchem das Destillat noch mit Wasser zu verdünnen ist.

Hat z. B. das Destillat bei der Prüfung mit salpetersaurem Silber einen Gehalt von $2\frac{1}{4}$ Procent an wasserfreier Blausäure ergeben und das Gewicht der ganzen Flüssigkeit beträgt etwa 2 Unzen 5 Drachmen 15 Gran, so verwandelt man dasselbe in Grane, bekömmt im vorliegenden Falle 1275 Gran, multiplicirt dieselben mit $2\frac{1}{4}$ und dividirt das Product mit 2, wodurch man 1434,3 Gran erhält. Hieraus ergibt sich, dass man die 1275 Gran der Flüssigkeit noch mit 159,3 Gran Wasser zu verdünnen hat, um eine Blausäure zu bekommen, die 2 Procent wasserfreie Blausäure enthält.

Es ist bekannt, dass man bei der Destillation des Cyaneisenkaliums niemals die ganze Menge der Blausäure bekömmt, die der Berechnung zufolge erhalten werden müsste, sondern nur $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ derselben. Ein Atom Cyaneisenkalium = 211,2 Gran enthält 2 At. Cyankalium, 1 At. Cyaneisen und 3 At. Wasser. Es ist bekannt, dass bei der Behandlung mit Schwefelsäure das Cyaneisen unzersetzt bleibt, wohl aber die beiden Atome Cyankalium zerlegt werden, so dass eigentlich 54,36 Gran was-

serfreie Blausäure im Destillate gewonnen werden müssten. Statt dieser Gewichtsmenge werden aber auch nach meinen Erfahrungen nur $37\frac{1}{2}$ bis $38\frac{1}{2}$ Gran erhalten. Ich habe die Destillation mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure und mit Weinsäure ausgeführt; ich habe von den genannten Säuren so viel angewendet, dass mit dem Kali saure und neutrale Salze gebildet wurden, jedoch stets die gleiche Ausbeute an Blausäure erhalten und im Rückstande ausser dem hinterbliebenen Cyaneisen keine Cyanverbindung mehr gefunden. Es wird folglich ein Theil des Cyans aus dem zerlegten Cyankalium in andere Producte, vielleicht in Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure etc. verwandelt. Ginge die Zersetzung regelrecht wie andere von Statten und könnten alle Producte unzersetzt gesammelt werden, so liesse sich der Process durch nachstehendes Schema versinnlichen.




Obgleich 2 At. Schwefelsäure hinreichend sind, die beiden Atome Cyankalium im Blutlaugensalze vollständig zu zersetzen, so ist es doch vortheilhafter, 4 At. Schwefelsäure anzuwenden. Es wird dadurch das leichtlöslichere saure schwefelsaure Kali gebildet, wodurch die Destillation ruhiger, ohne Aufspritzen der Masse von Statten geht, was bei Anwendung von 2 At. Schwefelsäure, wobei neutrales schwefelsaures Kali entsteht, nicht der Fall ist.

Eigenschaften. Die wasserfreie Blausäure bildet eine höchst flüchtige, farblose und giftige Flüssigkeit, die schon bei + 26,5° C. siedet, bei 0° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei + 18° C. ein spec. Gew. von 0,696 besitzt und sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Weingeist vermischen lässt. Sie wird leicht, besonders am Lichte zersetzt, und muss in kleinen schwarzen Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Letzteres gilt auch für die mit Wasser verdünnte, doch wird ihre Zersetzung gehemmt, wenn sie Spuren von Schwefelsäure oder Ameisensäure enthält. Die nach der obigen Vorschrift bereitete ist vollkommen frei von Schwefelsäure, ich muss aber vermuthen, dass sie etwas Ameisensäure enthält, da sie längere Zeit dem Tageslichte und di-

rectem Sonnenlichte ausgesetzt, keine Veränderung erlitt. Dass sie in ihrem in Weingeist gelösten Zustande vom Sonnenlichte nicht verändert wird, habe ich schon im Jahre 1821 wahrgenommen und in Tromsdorff's Journal bekannt gemacht.

Prüfung. Die Gegenwart der Blausäure gibt sich schon durch ihren bittermandelähnlichen Geruch zu erkennen. Versetzt man gewässerte Blausäure mit Kalilösung, schüttelt um, fügt sodann eine Eisenchloridlösung hinzu und endlich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so bekömmt man, wenn wenig Blausäure vorhanden war, eine blaue Flüssigkeit, die nach einiger Ruhe einen blauen Niederschlag absetzt und sich klärt, wenn aber viel Blausäure da war, sogleich ein blaues Präcipitat von Eisencyanid bildet. Zur quantitativen Bestimmung derselben gebührt vor allen hiezu empfohlnen Substanzen dem salpetersauren Silber der Vorzug, und es ist damit zu verfahren, wie bereits oben und schon B. III, S. 38 und 154 angeführt worden ist.

### 3. Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser.

Aqua Amygdalarum amararum. Aqua Lauro-cerasi.

Darstellung. Wenn man bittere Mandeln oder frische Kirschlorbeerblätter mit Wasser einer Destillation unterwirft, so bekömmt man ein Destillat, das ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel, das Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl enthält. Je nach dem Verhältniss der angewandten Mandeln zum Wasser ist das ganze Oelquantum im Destillate entweder gelöst, oder es hat sich zum Theil in der Vorlage am Boden unter dem Wasser abgesondert, da es specifisch schwerer als Wasser ist.

In den bittern Mandeln, wie in den Kirschlorbeerblättern ist ein eigenthümlicher Körper, Amygdalin genannt, enthalten, der unter gewissen Bedingungen in Blausäure, Bittermandelöl und eine besondere organische Verbindung, die fernerweit in Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser etc. zerlegt werden kann, zerfällt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das Amygdalin mit einem andern ebenfalls in den bittern, wie in den süssen Mandeln vorhandenen Körper, Emulsin genannt, und einer gehörigen Quantität Wasser zusammengebracht wird. Wird eine solche Mischung sodann der Destillation unterworfen, so destillirt die Blausäure mit dem flüchtigen Oele verbunden über. S. Bd. II, S. 212. Sollen die genannten blausäurehaltigen Wasser zum Arzneigebrauch dargestellt werden, so ist zunächst das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene Verhältniss von Mandeln oder Kirschlorbeerblättern und Wasser zu befolgen, was aber sonst die Darstellung anbelangt, Folgendes zu beobachten.

Die bittern Mandeln werden zerkleinert und sodann das fette Oel durch kaltes Auspressen gesondert. Die ausgepressten Kuchen werden wieder in ein gleichförmiges Pulver verwandelt, mit der vorgeschriebenen Menge Wassers übergossen und unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang in einem bedeckten Gefässe, oder sogleich in dem Destillirapparate macerirt. Hier erfolgt die Zersetzung des Amygdalins durch das Emulsin und nun erst wird die Destillation im Beindorf'schen oder in einem

andern Apparate durch eingeleitete Wasserdämpfe oder auch in einem gewöhnlichen Destillirapparate vollzogen.

Eigenschaften. Beide Wasser besitzen den eigenthümlichen Geruch der Blausäure. Das Bittermandelwasser erscheint gewöhnlich etwas opalisirend und enthält mehr Blausäure als das Kirschlorbeerwasser, so dass auf keinen Fall das eine dem andern substituirt werden darf. Auch bei diesen Wassern ist es nothwendig, ihren Gehalt an wasserfreier Blausäure genau zu kennen, den man wie bei der reinen Blausäure durch salpetersaures Silberoxyd, jedoch mit dem Unterschiede bestimmt, dass man die genannten Wasser zuerst mit Ammoniakflüssigkeit und dann erst mit salpetersaurem Silber versetzt, oder besser, dass man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit anwendet und nach erfolgter Präcipitation zur Abstumpfung des Ammoniaks etwas Salpetersäure hinzufügt. Der Niederschlag ist Cyansilber, das nun auf wasserfreie Blausäure berechnet wird. 134,5 Gran im Wasserbade vollkommen ausgetrocknetes Cyansilber entsprechen 27,2 Gran wasserfreier Blausäure.

---