Zweite Gruppe.

PRÄPARATE DER ERDEN UND DER ERDÄHNLICHEN ALKALIEN.

A. Thonerdehaltige Präparate.

1) Thonerde. Aluminoxyd.

Oxydum Alumii. Alumina.

$Al_2 O_3 = 51,4$.

Darstellung. Die chemisch-reine Thonerde wird als Arzneimittel nicht angewendet. In früheren Zeiten wurden jedoch mehrere in der Natur vorkommende Thonsorten, z. B. die Terra Lemnia, Bolus alba et rubra und Medula saxorum verordnet. Soll eine reine Thonerde und insbesondere ein Thonerdehydrat ($Al_2 O_3 + \nabla$) Behufs der Verwendung desselben zu einigen Thonerde-Salzen dargestellt werden, so verfährt man folgender Gestalt:

Man löst eine beliebige Menge Alaun in der 10—12fachen Menge Wasser, setzt der filtrirten Lösung hierauf solange unter Umrühren eine kohlensaure Natronlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, sammelt das Präcipitat nach wiederholtem Auswaschen und Absetzen auf einem Filter, löst es hierauf wieder in Salzsäure und präcipitirt nochmals mit Aetzammoniakflüssigkeit. Nach gehörigem Auswaschen wird der Niederschlag gesammelt und getrocknet.

Beim Vermischen einer Alaunauflösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron verbindet sich die Schwefelsäure des Alauns mit dem Natron der Natronlösung zu schwefelsaurem Natron und bleibt neben dem im gewöhnlichen Alaun vorhandenen schwefelsauren Kali gelöst, die Thonerde aber fällt in Verbindung mit Wasser als Thonerdehydrat, in gallertartiger Gestalt heraus, während die Kohlensäure der Natronlösung gasförmig entweicht. Das Thonerdehydrat ist aber hiebei mit etwas basisch-schwefelsaurer Thonerde, die sich gebildet und mit niedergefallen ist, verunreinigt, und muss desshalb nochmals in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak präcipitirt werden. Bei dieser zweiten Operation entsteht eine Lösung von Chloralumium, indem sich der Sauerstoff der Thonerde mit dem Wasserstoffe der Salzsäure zu Wasser vereinigt, wäh-

rend das Chlor der Säure mit dem Alumium Chloralumium bildet. Beim Hinzufügen von Ammoniak entsteht Chlorammonium und das Alumium, das vom Wasser des Ammoniaks Ammoniak oder vom Ammoniumoxyde Sauerstoff empfängt, fällt als Alumiumoxyd oder als Thonerde in Verbindung mit Wasser heraus.

Eigenschaften. Das Thonerdehydrat erscheint als ein weisses, geruch- und geschmackloses in Wasser unlösliches Pulver, das mit Säuren süsslich zusammenziehend schmeckende Salze bildet, sich leicht in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure auflöst, auch von Aetzkaliflüssigkeit gelöst wird, beim Glühen aber sein Hydratwasser und damit auch seine Löslichkeit in den genannten Flüssigkeiten verliert.

2) Essigsaure Thonerde.

Alumina acetica.

Darstellung. Man löst unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung derselben Thonerdehydrat auf, filtrirt hierauf die Lösung, verdampft dieselbe unter einer Glocke über Schwefelsäure bis zur Gallertconsistenz und hebt sie in verschlossenen Gläsern auf.

Eigenschaften. Es ist eine gelatinöse Masse, die an der Luft Feuchtigkeit absorbirt, beim Verdampfen in der Wärme unter Abscheidung von basisch-essigsaurer Thonerde sich zersetzt, einen styptischen, etwas süsslichen Geschmack besitzt und in hohem Grade antiseptisch wirkt. Sie wird nur selten als Arzneimittel verordnet, kann aber zur Aufbewahrung von anatomisch-pathologischen Präparaten mit Vortheil angewendet werden.

3) Schwefelsaure Kali - Thonerde. Alaun.

Alumina et Kali sulphurica. Alumen.

$$SO_3\ KaO + 3\ SO_3\ Al_2\ O_3 + 24\ Aq. = 488{,}3.$$

Darstellung. Der Alaun wird fabrikmässig in den sogenannten Alaunwerken aus Alaunstein oder aus Alaunschiefer durchs Rösten, Verwittern, Auslaugen und Verdampfen der Lauge dargestellt. Die aus dem Alaunschiefer gewonnene Lauge wird noch mit schwefelsaurem Kali versetzt, während die aus dem Alaunstein erlangte dieses Salz schon enthält.

Zu pharmaceutischen Zwecken wird der käufliche Alaun, im Fall er etwa durch Eisenoxyd verunreinigt seyn sollte, nochmals in Wasser gelöst, vom sich abscheidenden Eisenoxyde mittelst eines Filters befreit und die heisse Solution sodann durchs Umrühren bis zum Erkalten zur Bildung kleiner Krystalle veranlasst, die man sammelt und trocknet.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in wasserhellen Octaëdern, die $^3/_4$ Th. siedendes und 18 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen, einen süsslich stark zusammenziehenden Geschmack besitzen, und ziemlich luftbeständig sind. In einem Schmelztiegel erhitzt, schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser, entlässt dieses sodann unter Aufblähen, und verwandelt sich endlich in eine weisse, lockere Masse, die

man gebrannten Alaun, Alumen ustum nennt. Durch fortgesetztes Glühen entweicht auch neben dem Krystallwasser die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure, so dass endlich nur das schwefelsaure Kali mit Thonerde gemengt zurückbleibt.

Er besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 At. schwefelsaurer Thonerde und 24 At. Krystallisationswasser.

Ausser dem Kalialaun erscheint im Handel auch noch ein Natron- und ein Ammoniakalaun. In diesen Verbindungen wird das schwefelsaure Kali entweder durch 1 At. schwefelsaures Natron oder 1 At. schwefelsaures Ammoniak vertreten. Diese Salze werden nur in den Färbereien angewendet.

Verschiedene mechanische Gemenge des Alauns mit andern Körpern, wie mit Drachenblut, mit Kino etc., wie sie ehemals officinell waren, werden jetzt nicht mehr angewendet.

B. Talkerdehaltige Präparate.

1) Talkerde. Magnumoxyd. Gebrannte Talkerde.

Magnesia. Magnium oxydatnm. Magnesia usta.

$$MgO = 20,6.$$

Darstellung. Die reine oder gebrannte Talkerde wird durchs Glühen der kohlensauren Talkerde in einem leicht bedeckten Schmelztiegel bis zur vollkommenen Verflüchtigung der Kohlensäure und des Wassers bereitet. Man nimmt zu diesem Behuf von Zeit zu Zeit eine kleine Probe aus dem Tiegel und übergiesst sie nach dem Erkalten mit gewässerter Salzsäure. Findet kein Aufbrausen mehr statt, so lässt man erkalten und hebt den Inhalt des Tiegels in verschlossenen Gläsern auf.

Eigenschaften. Sie bildet ein äusserst feines, leichtes, weisses, geruchloses Pulver, das in Wasser fast unauflöslich ist, von kaltem Wasser 5142 Th., von kochendem aber 36000 Th. nach Fife bedarf. Mit den Säuren bildet sie bitterschmeckende Salze, daher auch der Name Bittererde.

Prüfung. Beim Uebergiessen mit Säuren darf kein Aufbrausen erfolgen, mit Schwefelsäure muss sie ein leichtlösliches Salz bilden und dabei keinen Gyps absondern und durch Schwefelwasserstoffgas darf die Auflösung keine Färbung erleiden. Die erste Prüfung zeigt Kohlensäure, die zweite Kalk, die dritte einen Gehalt an metallischen Substanzen an.

2) Kohlensauere Talkerde.

Magnesia carbonica.

$$4\ MgO + 3\ CO_2 + 4\ Aq. \text{ oder } (3\ MgO + 3\ CO_2 + 3\ Aq.) + (MgO + Aq) \text{ oder auch } 5\ MgO + 4\ CO_2 + 5\ Aq.$$

Die kohlensaure Talkerde oder die weisse Magnesia war schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt und wurde, besonders in Rom, als Geheimmittel unter verschiedenen Namen verkauft. Sie wird mei-

stens in chemischen Fabriken dargestellt und häufig die Mutterlauge der Salzsoolen, die viel Chlortalcium enthält, dazu angewendet. In pharmaceutischen Laboratorien bereitet man sie am zweckmässigsten in nachstehender Weise.

Darstellung. Man vermischt eine filtrirte Lösung von 1 Th. Bittersalz in 5 Theilen Wasser mit einer Lösung von $1^1/_8$ Th. krystallisirten kohlensauren Natron oder $^3/_4$ Th. kohlensauren Kali, erhitzt das Gemisch unter Umrühren bis zum Sieden, erhält es einige Zeit darin, lässt hierauf den Niederschlag durch Ruhe sich absetzen, wiederholt das Decantiren mit kaltem Wasser einige Male, bringt ihn hierauf auf ein Collatorium von Leinwand, wäscht ihn mit Wasser gehörig aus und gibt ihn endlich noch feucht in viereckige Kästen ohne Boden, die auf Gypsplatten oder Backsteinen stehen; damit das Wasser davon rasch eingezogen werde, wonach die kohlensaure Talkerde als lockere Masse zurückbleibt, die nun in einem Trockenapparate vollends ausgetrocknet wird. —

Je nachdem zur Zersetzung des Bittersalzes kohlensaures Kali oder Natron angewendet worden ist, wird durch wechselseitige Zersetzung schwefelsaures Kali oder Natron gebildet, das im Wasser gelöst bleibt, während die Kohlensäure in Verbindung mit der Talkerde herausfällt. Das Erhitzen der Mischung bis zum Sieden bewirkt die Entfernung von freier Kohlensäure und die Lockerheit des Präcipitats, welche noch besonders durch rasche Entfernung des Wassers mittelst Unterlagen von Gyps oder Ziegelsteinen erreicht wird.

Eigenschaften. Die kohlensaure Talkerde besitzt eine blendend weisse Farbe, ist leicht und locker, von einem faden, erdigen Geschmack; sie löst sich leichter in kaltem, als in heissem Wasser, indem sie von ersterem gegen 2500 Theile, von letzterem dagegen 9000 Th. erfordert, und weicht, je nach ihrer Darstellung, in ihrer Zusammensetzung etwas ab, dergestalt, dass sie bald als eine Verbindung von 3 At. Kohlensäure mit 4 At. Talkerde und 4 At. Wasser, bald von 4 At. Kohlensäure 5 At. Talkerde und 5 At. Wasser betrachtet werden kann, also keine neutrale Verbindung von Kohlensäure und Wasser ist, sondern vielmehr als eine Mischung von 3 oder 4 At. einfach kohlensaurer Talkerde mit 3 oder 4 At. Wasser und 1 At. Talkerdehydrat zu betrachten ist.

Prüfung. Sie muss sich in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen vollkommen auflösen, und die Lösung darf von oxalsaurem Ammoniak nicht getrübt werden. Wasser damit geschüttelt und hierauf abfiltrirt, darf nach dem Hinzufügen von einigen Tropfen Salpetersäure, eine salpetersaure Silber- und Barytsolution gar nicht oder höchstens unbedeutend trüben.

3) Schwefelsaure Talkerde. Bittersalz.

Magnesia sulphurica. Sal amarum.

Seidlitzer-, Saidschützer-, Englisches Salz.

$$MgO + SO_3 + 7\ Aq. = 123{,}6.$$

Darstellung. Die schwefelsaure Talkerde wird in den Apothe-

ken nicht dargestellt, sondern als Handelsartikel bezogen und nur gereinigt. Sie kömmt häufig in der Natur vor, besonders in mehreren Quellen, wie zu Epsom in England, zu Saidschütz und Seidlitz in Böhmen, deren Wasser durchs Verdunsten zur Krystallisation gebracht wird.

Für den Arzneigebrauch wird sie, besonders um anhängendes Chlormagnesium davon zu trennen, in ihrem gleichen Gewichte heissen Wasser aufgelöst, filtrirt und zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Wenn Schwefelwasserstoffgas in der Lösung etwa Metalloxyde, Eisen-, Kupfer-, Zinkoxyd anzeigen sollte, so setzt man beim Auflösen des Bittersalzes etwas kohlensaure Talkerde zu und hält die Lösung vor dem Filtriren kurze Zeit im Sieden, wodurch die genannten Metalloxyde gefällt werden.

Eigenschaften. Sie löst sich in $1^1/_4$ Th. heissem und im 3 Th. kaltem Wasser auf, besitzt einen unangenehmen salzig bitterlichen Geschmack und krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rechtwinklich vierseitigen Säulen, die bei gestörter Krystallisation als kleine spiessige Krystalle erscheinen. An der Luft verwittert sie, ihre Krystallform aufgebend; noch unter 132° C. entlässt sie 6 At. Wasser, das siebente Atom jedoch ihr Hydratwasser, kann ihr erst bei einer Temperatur von mindestens 210° C. entzogen werden.

Prüfung. Die Lösung des Bittersalzes darf weder von schwefelsaurem Silber noch durch Schwefelwasserstoffgas getrübt werden. Im ersten Falle enthält sie Chlormagnium, das sich übrigens auch schon durch das Feuchtwerden des Salzes zu erkennen gibt, im letzteren Falle aber Metalloxyde.

C. Calciumhaltige Präparate.

1) Calciumoxyd. Kalk. Aetzkalk. Gebrannter Kalk.

Oxydum Calcii. Calcaria. Calx viva s. usta.

$$CaO = 28,5.$$

Darstellung. Der Aetzkalk wird durchs Glühen des kohlensauren Kalks erhalten und ist, je nach dessen Beschaffenheit, mehr oder weniger rein. Muschelkalk, gemeiner Kalkstein, Kreide und Marmor werden hiezu angewendet, doch liefert nur der reine, carrarische Marmor einen reinen Kalk, während der in den sogenannten Kalkbrennöfen aus gemeinem Kalkstein bereitete Aetzkalk, der zu Bauten und andern technischen Zwecken angewendet wird, stets mehr oder weniger Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd etc. enthält.

Eigenschaften. Er erscheint in grauweissen, festen, klingenden Stücken, zerfällt beim Benetzen mit Wasser unter starker Erhitzung in ein weisses Pulver, indem er ein At. Wasser chemisch bindet, in Kalkhydrat $= CaO + Aq.$, das begierig Kohlensäure aus der Luft absorbirt und wieder in kohlensauren Kalk zurückgeht, denn durchs Glühen des kohlensauren Kalks war nur die Kohlensäure verflüchtigt worden. An der Luft absorbirt der gebrannte Kalk ebenfalls zuerst Wasser, dann Kohlensäure, und bildet ein weisses luftbeständiges Pulver. Wird Kalk-

hydrat mit einer grössern Quantität Wasser angerührt und in einem verschlossenen Gefässe bis zum Klarwerden der Flüssigkeit der Ruhe überlassen die Flüssigkeit sodann abgegossen und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so erhält man das Kalkwasser, Aqua calcis, eine Lösung des Kalks in etwa 452 Th. Wasser. In heissem Wasser löst sich der Kalk schwerer, und erfordert bei 100° C. gegen 1280 Theile, so dass sich aus Kalkwasser beim Erhitzen desselben in einer Retorte Kalkkrystalle abscheiden, die aus 1 At. Kalk und 2 At. Wasser bestehen.

Da man zur Darstellung des officinellen Kalkwassers nur aus gemein en Kalkstein bereiteten Aetzkalk anwendet, so enthält das Kalkwasser gewöhnlich einige Salze neben dem Kalke, welche derselbe bei seiner Darstellung in den Kalkbrennöfen aus der Asche des verbrauchten Brennmaterials aufgenommen hat. Will man daher ein reines Kalkwasser haben, so muss der erste Aufguss weggegossen und erst der zweite angewendet werden. Einige Pharmacopöen unterscheiden deshalb auch nicht mit Unrecht ein erstes und zweites Kalkwasser Aqua calcariae prima et secunda.

Prüfung. Ein reiner Kalk zerfällt beim Besprengen mit der erforderlichen Menge Wasser in ein weisses Pulver, das mit Säuren nicht aufbraust und sich vollständig in Salzsäure auflöst. Die Lösung darf mit Cyaneisenkalium keinen blauen und mit Aetzammoniakflüssigkeit keinen weissen Niederschlag geben, sonst enthält sie Eisen, Thon- und Kieselerde.

2) Chlorcalcium. Calciumchlorid.

Calcium chloratum. Chloretum Calcii.

$$Cl + Ca = 55{,}9.$$

Es findet sich in vielen Mineralwassern, im Meer- und in den Salzwassern und wird als Nebenproduct bei der Bereitung der Ammoniakflüssigkeit gewonnen.

Darstellung. Ein reines Chlorcalcium erlangt man durchs Auflösen von carrarischem Marmor in Salzsäure, Verdampfen und Schmelzen der zur Trockne gebrachten Lösung und Aufbewahrung der auf Kupferplatten ausgegossenen feurig fliessenden Masse in gut verschlossenen Gläsern.

Da dieses Salz wegen seiner grossen Affinität zum Wasser fast nur zum Entwässern mehrerer andern Präparate z. B. des Aethers, Alkohols etc. in den Apotheken angewendet wird, so braucht man gewöhnlich nur den Rückstand von der Ammoniakbereitung dazu, indem man denselben mit Wasser extrahirt, und die Lösung, wie oben erwähnt wurde, zur Trockne bringt und schmilzt.

Eigenschaften. Im geschmolzenen Zustande ist es wasserleer und besteht aus 1 At. Chlor und 1 At. Calcium. An der Luft absorbirt es Wasser, wird feucht und zerfliesst endlich. Es ist löslich in Wasser und Weingeist. Eine concentrirte Lösung erstarrt in verschlossenen Gefässen zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle bilden sechseitige Prismen mit scharf zulaufenden Endspitzen und bestehen aus 1 Atom

Chlorcalcium und 6 At. Krystallwasser. Mit zerstossenem Eis oder Schnee gemengt (2 Theile Eis und 3 Th. Krystalle) erzeugen sie eine bedeutende Temperaturerniedrigung, so dass das Thermometer bis unter — 40° C. herabsinkt und Quecksilber gefriert.

Prüfung. Die Lösung des Chlorcalciums muss farblos seyn und darf weder durch Ammoniakflüssigkeit noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt werden. Letzteres zeigt Metalloxyde an, erstere Thonerde oder Talkerde. Löst sich der Niederschlag in Aetzkaliflüssigkeit, so ist es Thonerde, löst er sich in Salmiaklösung, so besteht er aus Talkerde.

3) Chlorkalk.

Calcaria chlorata.

Der Chlorkalk wurde zuerst von Tennant in Glasgow 1799 dargestellt, wird gewöhnlich fabrikmässig bereitet und wegen seiner farbzerstörenden Eigenschaften zum Bleichen leinener und bauwollener Gewebe und zur Zerstörung schädlicher Miasmen angewendet. Er lässt sich nicht gut durch eine chemische Formel ausdrücken, da seine chemische Constitution von der Art seiner Darstellung abhängt. Man kann ihn jedoch betrachten als bestehend aus einem Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat.

Darstellung. In Fabriken leitet man Chlorgas, das in einem Bleigefässe entwickelt wird, in einen grossen Kasten, in welchem sich auf Brettern ausgebreitet Kalkhydrat befindet.

Im Kleinen lässt man Chlorgas durch eine Röhre auf den Boden eines mit Kalkhydrat angefüllten Glascylinders solange einströmen, bis das entweichende Chlorgas die Sättigung des im Cylinder befindlichen Kalks mit Chlor kund gibt. Damit die Mündung der Glasröhre sich nicht verstopfe, verbindet man dieselbe mit dem Stiele eines Glastrichters, den man umgekehrt auf den Boden des Cylinders stellt.

Wenn Chlorgas mit Kalk zusammentrifft, so wird letzterer zersetzt. 1 At. Chlor bildet mit 1 At. Calcium, Chlorcalcium, während der aus dem Kalke freigewordene Sauerstoff sich mit 1 At. Chlor zu unterchloriger Säure vereinigt, die mit 1 At. unzersetzten Kalks zusammentritt und unterchlorigsauren Kalk bildet. Wenn man die Operation vollkommen zu beherrschen im Stande wäre, so würde nur Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk gebildet werden. Da dies aber nicht möglich ist, so entstehen nebenbei, besonders wenn die Chloreinströmung rasch erfolgt, so dass dabei die Temperatur 30° C. übersteigt, zwei höhere Oxydationsstufen des Chlors, chlorige Säure und Chlorsäure und durch deren Vereinigung mit Kalk auch chlorigsaurer — und chlorsaurer Kalk. Der Chlorkalk des Handels enthält aber ausserdem noch Kalkhydrat, weil dessen Gegenwart ihn gegen leichtere Zersetzung schützt.

Eigenschaften. Er erscheint als ein weisses, an der Luft feucht werdendes Pulver vom Geruche der unterchlorigen Säure, von zusammenschrumpfendem Geschmacke, löst sich nur theilweis in Wasser auf, und hinterlässt dabei etwa die Hälfte seines Gewichtes an Kalkhydrat.

Er enthält gegen 20—25. p. C. An der Luft zersetzt er sich, da schon die schwache Kohlensäure die unterchlorige Säure abscheidet, indem sie sich mit dem Kalke verbindet, während letztere bei ihrem Freiwerden in Chlorgas und Sauerstoffgas zerfällt. Rascher erfolgt die Zersetzung beim Uebergiessen mit andern, stärkeren Säuren. Wenn man 1 Theil Chlorkalk mit 10 Theilen Wasser einige Zeit schüttelt und hierauf durch Ruhe klärt und die Flüssigkeit abgiesst, so bekommt man eine gesättigte Chlorkalklösung.

Prüfung. Man hat verschiedene Methoden, den Chlorkalk auf seine Güte zu prüfen, die durch seine farbzerstörende Eigenschaft bedingt wird und wendet hiezu Indigo, Eisenvitriol etc. an. Beim Behandeln mit Wasser darf er nicht zu viel Kalkhydrat hinterlassen.

4) Schwefelcalcium. Schwefelkalk.

Calcium sulphuratum, Calcaria sulphurata.

Der Schwefel kann sich in mehreren Verhältnissen mit dem Calcium verbinden, so dass nach der Methode der Darstellung ein einfach oder mehrfach z. B. ein drei- oder fünffach Schwefelcalcium erlangt werden kann.

Darstellung. a) Ein reines nur etwas Kohle enthaltendes einfach Schwefelcalcium wird erhalten, wenn man ein Gemeng von 1 At. = 68,5 gebrannten Gyps mit 4 At. = 24 fein gepulverter Holzkohle in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel eine Stunde lang in einem gut ziehenden Windofen glüht; die Masse im bedeckten Tiegel erkalten lässt und sodann in gut verschlossenen Gläsern aufhebt.

Beim Glühen dieses Gemengs wird die Schwefelsäure und der Kalk des Gypses durch die Kohle desoxydirt; es bildet sich Kohlenoxydgas, während des Calcium mit dem Schwefel zu einfach Schwefelcalcium zusammentritt.

Setzt man dem Gemenge vor dem Glühen Schwefel zu, so erhält man, je nach der Quantität des zugesetzten Schwefels, eine höhere Schwefelungsstufe. Man muss jedoch dabei darauf Rücksicht nehmen, dass stets etwas Schwefel entweicht und den Deckel des Tiegels bis auf eine kleine Oeffnung gut verkitten.

b) Man setzt ein Gemeng von 2 Theilen fein gepulvertem Marmor, oder Kreide, oder Kalkhydrat und 1 Th. Schwefel einem einstündigen Weissglühfeuer aus.

Hiebei bildet sich neben 3 At. dreifach Schwefelcalcium 1 Atom schwefelsaurer Kalk, so dass man ein Gemeng von beiden Salzen bekömmt. Während des Glühens entweicht das Wasser des Kalkhydrats oder die Kohlensäure des kohlensauren Kalks, je nachdem dieses oder jener angewendet worden war, und da in dem Gemenge circa 10 At. Schwefel gegen 4 At. Kalk enthalten sind, so verbindet sich 1 At. Schwefel mit dem Sauerstoffe von 3 At. Kalk zu 1 At. Schwefelsäure, welches mit dem vierten unzersetzten Atome Kalk 1 At. schwefelsauren Kalk bildet, während die noch übrigen 9 At. Schwefel sich mit den 3 Atomen Calcium zu 3 At. dreifach Schwefelcalcium einigen.

c) Wenn man das sub a) erhaltene einfach Schwefelcalcium noch

mit 4 At. Schwefel und einer hinreichenden Menge Wasser in einer Porzellanschaale unter Umrühren mit einem porzellanenen oder hölzernen Spatel bis zur Lösung des Schwefels kocht, so gewinnt man ein reines fünffach Schwefelcalcium, das sich besonders zur Darstellung vom Sulphur praecipitatum eignet.

Eigenschaftnn. Das Schwefelcalcium besitzt eine ins Graue oder schmutzig Gelbe sich ziehende Farbe, löst sich in 500 Th. Wasser eine gelbliche Flüssigkeit bildend von hepatischem Geruch und Geschmack und von stark alkalischer Reaction. Gewässerte Säuren entbinden daraus Schwefelhydrogengas unter Abscheidung von Schwefel, wenn es das 3 oder 5fach Schwefelcalcium war, und der Luft ausgesetzt oxydiren sich seine Bestandtheile, so dass beim Uebergiessen mit einer Säure schweflige Säure entweicht.

Die Formeln für die drei angeführten Arten des Schwefelcalciums sind folgende:

1) Einfach Schwefelcalcium aus 1 At. Schwefel und 1 At. Calcium bestehend = SCa.

2) Dreifach Schwefelcalcium nach *b)* bereitet, aus 3 Atomen dreifach Schwefelcalcium und 1 At. schwefelsaurem Kalk bestehend = 3 $S_3Ca + SO_3CaO$.

3) Fünffach Schwefelcalcium nach c) dargestellt, aus 5 At. Schwefel und 1 At. Calcium bestehend = S_5Ca.

Prüfung. Das einfach Schwefelcalcium muss sich mit Hinterlassung einiger Kohlensplitter vollständig in Wasser auflösen und beim Uebergiessen mit einer Säure eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickeln. Die Lösung des nach c) dargestellten fünffach Schwefelcalciums besitzt eine gelbe Farbe, entwickelt auf Zusatz verdünnter Säuren ebenfalls Schwefelwasserstoffgas, lässt aber dabei 4 At. Schwef. als Schwefelmilch fallen. Das nach b) bereitete dreifach Schwefelcalcium löst sich nur zum Theil in Wasser und hinterlässt als weisses Pulver dabei schwefelsauren Kalk. Auf Zusatz von Salzsäure bildet sich Chlorcalcium und Schwefelwasserstoffgas und 2 At. Schwefel fallen als Schwefelmilch heraus.

5) Schwefelantimon-, Schwefelcalcium. Kalkspiessglanzschwefelleber.

Calcium sulphuratum stibiatum. Calcaria sulphurata stibiata.

Darstellung. Die Zusammensetzung dieses Präparats weicht je nach der Art seiner Darstellung sehr ab, so dass sich dieselbe nicht vollkommen durch eine chemische Formel ausdrücken lässt. Es wird auf pyrochemischen und auf hydrochemischen Wege bereitet.

a) Man gibt ein Gemeng von 4 Theilen Kalkhydrat 1 Theil Schwefel und 1 Theil schwarzen Schwefelantimon in fein gepulvertem Zustande innig gemischt in einen hessischen Schmelztiegel, drückt es sanft ein, bedeckt es mit einer zollhohen Lage gepulverter Kreide, kittet sodann einen Deckel, der nur mit einer kleinen Oeffnung versehen ist, auf, und setzt endlich den Tiegel in einem gutziehenden Ofen einem Anfangs gelinden, später aber bis zum starken Glühen vermehrten Feuer eine halbe Stunde lang aus. Nach dem Erkalten hebt man die braune Masse in verschlossenen Gläsern auf.

Beim Glühen dieses Gemengs wird einfach Schwefelcalcium und etwas schwefelsaurer Kalk gebildet. Das Schwefelcalcium tritt mit dem Schwefelantimon in chemische Verbindung, bildet ein Schwefelsalz (schwefelantimonigsaures Schwefelcalcium), das mit schwefelsaurem Kalke und etwas freiem Kalke das verlangte Präparat darstellt.

Diese Zusammensetzung wechselt indess schon je nach der Temperatur und Zeit, innerhalb welcher sie gebildet wird, sie wechselt noch mehr, wenn die Mischungsverhältnisse der Ingredienzien, die nach verschiedenen Pharmacopöen verschieden sind, von einander abweichen.

b) Auf hydrochemischem Wege, wo 3 Theile Kalkhydrat mit 1 Theil Goldschwefel vermischt, mit 24 Theilen Wasser übergossen unter beständigem Umrühren in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht werden, bekömmt man ein gelblichweisses Pulver. Kalk und Goldschwefel werden hiebei partiell zersetzt. Es wird Schwefelcalcium und etwas Antimonsäure gebildet. Letztere tritt mit Kalk zu antimonsaurem Kalk zusammen, so dass das ganze Präparat als ein Gemeng von Einfachschwefelcalcium mit höchstem Schwefelantimon und antimonsaurem Kalk zu betrachten ist.

Eigenschaften. Das auf pyrochemischem Wege erhaltene Präparat stellt ein braungelbes Pulver dar, das von Wasser nur theilweis gelöst wird und eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von hepatischem Geruch bildet. Durch Salzsäure wird sie zersetzt; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und braunrothes Schwefelantimon fällt heraus.

Das auf hydrochemischem Wege bereitete Präparat ist löslicher in Wasser, indem dasselbe das Schwefelantimon — Schwefelcalcium nebst etwas freiem Kalke auflöst, den Rest des Kalks aber und den antimonsauren Kalk zurücklässt.

Eine recht vollständige Auseinandersetzung der Darstellung der genannten Präparate findet man in dem vortrefflichen Werke Wittstein's „Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceut. Präparate." München 1845, S. 232, auf welches ich hier verweise, um die Grenzen dieser Grundlehren nicht zu überschreiten.

6) Kohlensaurer Kalk.

Calcaria carbonica.

$$CO_2 + CaO = 50,5.$$

Der kohlensaure Kalk findet sich überaus häufig, und oft in grossen Gebirgslagerungen, in der Natur verbreitet z. B. als Kalkstein, Flötzkalk, Kreide, Marmor etc.; ferner in den Gehäusen der Schaalthiere und in den Knochen.

Darstellung und Eigenschaften. Eine absichtliche Darstellung des kohlensauren Kalks wird in den Apotheken nicht unternommen, sondern man bedient sich für die verschiedenen Zwecke des von der Natur gebotenen, der Kreide, der Austerschaale, Krebsteine und des Marmors, insbesondere in folgenden Präparaten: Conchae praeparatae, Creta praeparata, Lapides Cancrorum praeparati. Die ersten und letzteren enthalten nebenbei etwas phosphorsauren Kalk und thierische Gallerte, die Kreide aber etwas Kiesel- und Thonerde. Vollkommen rein erscheint dagegen der weisse carrarische Marmor. Diese Substanzen

werden, um sie im höchst feinzertheilten Zustande zu bekommen, zuerst gepulvert, hierauf auf einem Präparirsteine so lange mit Wasser in Gestalt einer breiigen Masse gerieben, bis sie zwischen den Fingern nicht die mindeste Rauheit mehr wahrnehmen lassen und endlich mittelst eines Trichters in kleine Tröpfchen ausgeschlagen und getrocknet. Will man sich einen absolut chemisch-reinen kohlensauren Kalk darstellen, so vermischt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, sammelt, wäscht den erhaltenen Niederschlag gehörig mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn hierauf.

Prüfung. Ein reiner kohlensaurer Kalk darf beim Uebergiessen mit einer gewässerten Säure keinen Geruch nach Schwefelhydrogen wahrnehmen lassen.

7) Schwefelsaurer Kalk. Gyps.

Calcaria sulphurica.

$$SO_3 + CaO = 68,5.$$

Der schwefelsaure Kalk wird so reichlich und zugleich in einem so reinen Zustande von der Natur dargeboten, dass von einer absichtlichen Darstellung desselben in den Apotheken nicht die Rede sein kann. Anhydrit, Gyps, Marienglas, Alabaster sind die Namen, mit welchen die Varietäten des natürlichen schwefelsauren Kalks bezeichnet werden. Anhydrit ist wesserfreier schwefelsaurer Kalk. Der Gyps enthält 2 At. Wasser und kömmt in verschiedenen Formen vor (s. B. I., 316).

Eigenschaften. Er besitzt ein spec. Gew. von 2,200 bis 2,400, verliert schon bei mässigem Glühen sein Krystallwasser, liefert alsdann ein weisses, lockeres Pulver, welches so grosse Afinität zum Wasser besitzt, dass es damit benetzt, schnell erhärtet und deswegen zu allerhand Stuccaturarbeiten, zu Büsten und mit Sand vermischt als Mörtel verwendet wird. Er löst sich in 460 Theilen Wasser.

Prüfung. Beim Uebergiessen mit Salzsäure darf kein Aufbrausen und kein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas sich wahrnehmen lassen.

8) Phosphorsaurer Kalk.

Calcaria phosphorica.

$$PO_5 + 2\ CaO + 2\ Aq. = 146,4.$$

Der phosphorsaure Kalk wird in der Natur in den Knochen der Säugethiere, und in einigen Fossilien z. B. in dem Spargelsteine, im Apatit etc. angetroffen.

Darstellung. Man vermischt unter Umrühren eine verdünnte Auflösung von Chlorcalcium so lange mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, bis keine weitere Trübung stattfindet, worauf man nach gehörigem Decantiren und Auswaschen den erhaltenen Niederschlag sammelt und trocknet.

Es werden hiebei beide Salze in den Lösungen dergestalt zersetzt, dass das Chlor des Chlorcalciums mit dem Natrium des phosphorsauren Natrons zu Chlornatrium sich vereinigt, während der Sauerstoff des Na-

trons mit dem Calcium zusammentritt und der dadurch gebildete Kalk mit Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk sich abscheidet.

Eigenschaften. Der auf vorbeschriebene Weise erhaltene reine phosphorsaure Kalk erscheint als ein weisses, klein krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, das unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Salzsäure und in Salpetersäure ist und aus diesen Lösungen durch Ammoniakflüssigkeit vollständig wieder abgeschieden werden kann.

Weit wichtiger für den Pharmaceuten ist der natürliche phosphorsaure Kalk, so wie ihn die Knochen der Säugethiere darbieten, indem dieser zur Darstellung des Phosphors und der Phosphorsäure benutzt wird.

Wenn man Knochen bis zur Zerstörung ihrer organischen Masse, der Gallerte, des Fetts etc. in einem Windofen glüht, so hinterbleiben nur die anorganischen Bestandtheile und die geglühten Knochen erscheinen mit Beibehaltung ihrer Form als eine weisse, poröse, leicht zu pulvernde Masse. Sie haben dabei 34—38 p. C. verloren, und der Rückstand ist ein basisch-phosphorsaurer Kalk, der aus 3 At. Phosphorsäure und 8 At. Kalk $= 3\ PO_5 + 8\ CaO$ besteht, nebenbei aber etwas kohlensauren Kalk, kohlensaures Natron, Fluorcalcium und phosphorsaure Talkerde enthält. Dieser Rückstand wurde früher Knochenerde Terra ossium genannt. Wird derselbe in Salzsäure gelöst und diese Lösung sodann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, so fällt nur der basisch-phosphorsaure Kalk wieder heraus, den man früher Knochenerde nannte und als Arzneimittel verordnete.

Fast identisch in der chemischen Constitution sind folgende jetzt veraltete Arzneimittel: Ebur ustum, Cornu cervi ustum, Cinis albus ossium, Alcis cornu, Unicornu marinum, Dentes apri, Lucii piscis mandibulae, Cranium humanum u. a.

Prüfung. Der reine phosphorsaure Kalk und die Knochenerde lösen sich ohne Aufbrausen vollkommen in Salpetersäure auf und werden aus der Lösung durch Ammoniak wieder abgeschieden. Die Knochenasche löst sich unter Aufbrausen, von entweichender Kohlensäure herrührend, auf. Die ungebrannten Knochen und andern oben benannten Gegenstände hinterlassen beim Auflösen in Salpetersäure mehr oder weniger organische Substanzen, Fett, Gallerte etc.

D. Baryumhaltige Präparate.

Von diesen Präparaten ist nur das Chlorbarium officinell; der Aetzbaryt, die salpetersaure und essigsaure Baryterde aber werden als Reagentien angewendet.

1) Aetzbaryt. Baryterde. Baryumoxyd.

Baryta caustica. Terra ponderosa. Baryum oxydatum.

$BaO = 76{,}66$.

Darstellung. a) Man glüht salpetersauren Baryt in einem irdenen oder silbernen Schmelztiegel so lange, bis nichts Gasförmiges mehr

entweicht und die Anfangs schmelzende und sich aufblähende Masse fest erscheint, worauf man sie in verschlossenen Gläsern aufhebt.

Der salpetersaure Baryt wird hiebei zersetzt, die Salpetersäure entweicht gröstentheils als Untersalpetersäure, zuletzt entwickelt sich Sauerstoffgas und wasserleere Baryterde bleibt als eine grauweise feste Masse von 4,0 spec. Gew. zurück, die sich ähnlich dem Aetzkalke beim Benetzen mit Wasser löscht, in ein weisses Pulver, Baryterdehydrat, zerfallend, das alkalisch reagirt, sich in 20 Th. kaltem Wasser löst, von siedendem Wasser aber nur 2 Theile hiezu erfordert, nach dem Erkalten der Lösung aber in Verbindung mit 10 At. Wasser sich krystallisch wieder abscheidet.

Da die Baryterde nur in ihrem in Wasser gelösten Zustande als Reagens, oder als Hydrat im trocknen Zustande zur Aufschliessnng kalihaltiger Fossilien angewendet wird, so bedient man sich zweckmässiger der folgenden Methode zu ihrer Herstellung.

b) Man kocht eine concentrirte Lösung von Schwefelbarium (siehe Schwefelbarium) so lange mit Kupferhammerschlag, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit eine schwefelsaure Kupferoxydlösung nicht mehr schwarzbraun, sondern blassblau präcipitirt, filtrirt sodann die Lösung noch siedend heiss in verschliessbare Gläser, und stellt dieselben 24 Stunden an einem kühlen Ort. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand wäscht man noch einige Male mit siedendem Wasser aus und lässt die durchgelaufene Flüssigkeit für sich in verschlossenen Gläsern erkalten.

Man findet am andern Tage in den Gefässen eine Menge Krystalle, die man herausnimmt, möglichst schnell zwischen Fliesspapier trocknet und in verschlossenen Gläsern aufhebt. Die abgegossene Flüssigkeit kann als Barytlösung, Barytwasser Solutio s. Aqua Barytae verwendet oder auch noch weiter am besten bis zur Trockene, unter Ausschluss der Luft (in einer Retorte) abgedampft, oder auch mit Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure neutralisirt, zur Darstellung des salpetersauren — essigsauren — oder salzsauren Baryts verwendet werden.

Wenn eine Schwefelbariumlösung mit Kupferhammerschlag gekocht wird, so wird Schwefelkupfer und Bariumoxyd gebildet, indem der Schwefel der Schwefelbariumlösung zum Kupfer des Kupferoxydes tritt, während gleichzeitig das Barium vom Kupferoxyde Sauerstoff empfängt und als Bariumoxyd sich in heissem Wasser löst.

Eigenschaften. Die Haupteigenschaften der wasserfreien Baryterde nach a) dargestellt, sind bereits angeführt worden. Die Verwandtschaft der Baryterde zur Kohlensäure ist so gross, dass ihre Lösung sich schon nach wenig Minuten an der Luft mit einer weissen Haut bedeckt, einer Verbindung des Baryts mit der Kohlensäure der Luft; es muss deshalb auch das Kochen und Filtriren der Barytauflösung möglichst rasch ausgeführt werden, weil schon beim Abdampfen an der Luft ein Theil als kohlensaurer Baryt wieder abgeschieden wird. Die Krystalle sind wasserhelle, rhombische oder 6 seitige Säulen, aus 1 At. Baryterde und 9 At. Wasser bestehend ($BaO + 9$ Aq.). Beim Glühen entlässt er 8 At. Wasser, das 9. oder letzte Atom aber hält er zurück und schmilzt dazu zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten erstarrt.

2) Chlorbarium. Salzsaurer Baryt.

Barium chloratum. Baryta muriatica.

$$Ba\,Cl = 104{,}13.$$

Man zersetzt eine Schwefelbariumlösung durch Salzsäure, erhitzt sie sodann bis zum Sieden, filtrirt, verdampft und stellt die Flüssigkeit an einen kühlen Ort zum Krystallisiren. In Folge doppelter Wahlanziehung verbindet sich beim Zusammentreffen der genannten Flüssigkeiten das Barium der Schwefelbariumlösung mit dem Chlor der Salzsäure zu Chlorbarium, der Schwefel der ersten Lösung aber mit dem Wasserstoffe der Salzsäure zu Schwefelwasserstoffgas und entweicht.

Eigenschaften. Das Chlorbarium krystallisirt in luftbeständigen rhombischen Tafeln, die sich in $2^1/_4$ Th. Wasser lösen, einen unangenehmen bitterlich salzigen Geschmack besitzen und beim Erhitzen ihr Krystallwasser abgeben. Es enthält im krystallisirten Zustande 2 At. Wasser.

Prüfung. Beim Zusammenreiben der Krystalle mit Alkohol darf der letztere nichts auflösen und beim Anzünden nicht mit rother Flamme brennen, sonst deutet dies auf Chlorstrontium und Chlorcalcium hin, die beide in Alkohol löslich sind, während das Chlorbarium unlöslich ist. Eine wässrige Lösung darf nicht durch Schwefelwasserstoffgas und durch Kaliumeisencyanür getrübt werden, oder ein farbiges Präcipitat geben, sonst ist sie eisen- oder kupferhaltig. Mit Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag sich mehr einstellt, darf die abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Verdampfen und Verjagen der freien Schwefelsäure keinen Rückstand hinterlassen.

3) Salpetersaurer Baryt.

Baryta nitrica.

$$NO_5 + BaO = 113{,}66.$$

Darstellung. Eine Schwefelbariumlösung wird in der Siedhitze durch Salpetersäure zersetzt, filtrirt und bis zum Krystallisationspunkte abgedampft.

Beim Zusammenkommen der beiden Flüssigkeiten erfolgt Wasserzersetzung; der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas, der Sauerstoff aber mit dem Barium zu Bariumoxyd und dieses hierauf mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Bariumoxyde.

Eigenschaften. Er ist ein wasserfreies Salz, krystallisirt in regelmässigen Octaëdern und Cubooctaëdern, schmilzt bei schwachem Glühen, wird aber in starker, anhaltender Glühhitze vollständig zersetzt, so dass Aetzbaryt zurückbleibt. In Weingeist ist der salpetersaure Baryt unauflöslich, von siedendem Wasser erfordert er das 3fache seines Gewichtes, von kaltem Wasser aber $12^1/_2$ Theile und durch starke Salpetersäure wird er zum Theil aus dieser Lösung krystallinisch abgeschieden.

Prüfung. Sie wird in der beim Chlorbarium angegebenen Weise unternommen.

4) Schwefelbarium.

Barium sulphuratum.

Ba S = 84,6.

Darstellung. Das Schwefelbarium ist in so fern ein wichtiges Präparat, als es die Basis zur Herstellung der meisten andern Barytpräparate bildet.

Man bringt ein inniges Gemeng von 5 Theilen fein gepulvertem Schwerspathe und 1 Theil Kohlenpulver, oder besser Kienruss in einen hessischen Schmelztiegel, bedeckt es mit einer zollhohen Lage Kohlenpulver und einem leicht schliessenden Deckel und setzt den so vorgerichteteten Tiegel einer einstündigen starken Rothglühhitze aus.

Nach dem Erkalten hebt man die graue Masse entweder in gut verschlossenen Gläsern zu künftiger Benutzung auf, oder man gibt sie in siedendes Wasser, und filtrirt nach erfolgter Auflösung in zu verschliessende Gläser, wo nach dem Erkalten der grösste Theil des Schwefelbariums in krystallinisch-blättriger Gestalt sich abscheidet.

Beim Glühen des obigen Gemengs wird der schwefelsaure Baryt durch die Kohle desoxydirt, es entweicht Kohlenoxydgas und Schwefelbarium bleibt mit etwas unzersetztem Schwerspathe und Ueberresten von Kohle zurück.

Eigenschaften. Es zersetzt sich leicht an der Luft, indem es zuerst Sauerstoff absorbirt und hierauf Wasser und Kohlensäure anzieht und kann deshalb nur in gut verschlossenen Gläsern längere Zeit aufbewahrt werden. Die Krystalle, welche aus einer concentrirten, heissbereiteten Lösung sich abscheiden, enthalten neben schwefelwasserstoffigem Schwefelbarium (= Ba S + SH) noch Barytkrystalle. Die Lösung besitzt einen ekelhaften, alkalisch-bitteren Geschmack, einen hepatischen Geruch und wirkt, wie die sämmtlichen Barytsalze, giftig.