PHARMACEUTISCHE CHEMIE,

oder

Theorie, Darstellung und Prüfung

der

pharmaceutisch - chemischen Präparate.

PHARMACEUTISCHE CHEMIE.

Einleitung.

Begriff und Zweck der pharmaceutischen Chemie.

Die pharmaceutische Chemie umfasst die Theorie und Darstellung der pharmaceutisch-chemischen Präparate, d. h. derjenigen Körper unter den Arzneimitteln, deren Darstellung auf chemischen Principien beruht. Die Darstellung dieser Arzneimittel setzt Kenntnisse in der allgemeinen Chemie voraus, wenn sie nach wissenschaftlichen Principien unternommen und die dabei auftretenden Erscheinungen richtig aufgefasst und erklärt werden sollen, wenn man sich überhaupt Rechenschaft über das Wie und Warum der Bereitung geben will. In den Lehrbüchern über pharmaceutische Chemie wird daher gewöhnlich ein kurzer Abriss der allgemeinen Chemie vorausgeschickt oder mit eingeflochten. Der 2te Band dieses Lehrbuchs enthält bereits in der Abtheilung „Chemie" das hiezu erforderliche Vorwissen, sowie in der Abtheilung „Pharmaceutische Operationslehre" die Angabe der wichtigsten mechanischen und chemischen Operationen, Apparate und Instrumente, die bei der Herstellung der pharmaceutisch-chemischen Präparate angewendet werden. Es kann demnach hier ohne weitere Erörterung sogleich zur näheren Betrachtung der genannten Präparate selbst geschritten werden, wobei

1) die Theorie und Darstellung derselben und
2) die Prüfung auf ihre Güte und Reinheit besonders zu berücksichtigen ist.

Was die Darstellung betrifft, so soll hier in der Regel nur eine Methode angeführt werden, nur diejenige, welche nach meinen Erfahrungen, oder nach den Angaben Anderer sich als die vorzüglichste oder zweckgemässeste bis jetzt erwiesen hat.

Bei der Prüfung der Präparate auf ihre Güte und Reinheit gewährt eine genaue Vergleichung des Präparates mit seinen im Contexte dieses Lehrbuchs angeführten Eigenschaften schon ein ziemlich genaues primitives Criterium seiner guten Beschaffenheit. Die Ermittelung wirklicher Verfälschungen oder grober Verunreinigungen, etwa durch

nachlässige Bereitung entstanden, fällt der analytischen Chemie anheim, die man hier rüksichtlich der Bestimmung der zu prüfenden Gegenstände, pharmaceutisch-analytische Chemie nennen könnte.

Solche Ermittelungen setzen ein Bekanntsein mit den Hauptwirkungen der Reagentien, wie mit dem Hauptverhalten derjenigen einfachen Körper voraus, die entweder schon für sich, oder doch in ihren Verbindungen zur Klasse der pharmaceutisch-chemischen Präparate gerechnet werden.

Der dritte Band, der die Reagentienlehre und die Grundzüge der analytischen Chemie enthält, gibt über die Anwendung der Reagentien und über die chemische Erkennung der Körper die erforderliche Auskunft. In diesem vierten Bande aber soll nach der Angabe der Darstellung und der Eigenschaften eines jeden Präparates, zwar die Verfälschung und Verunreinigung berücksichtigt, die Art der Nachweisung aber nur kurz angezeigt werden.

Was nun endlich die Classification der pharmaceutisch-chemischen Präparate anbelangt, so wird die Allgemeine Chemie des 2. Bandes hiebei zum Grunde gelegt, damit dieselbe die Präparatenkunde ergänze, und letztere wieder in jener vorhandene Lücken, so weit für dieses Lehrbuch erforderlich, ausfülle.

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 ∇ = 63 NO_5 + ∇

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

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.

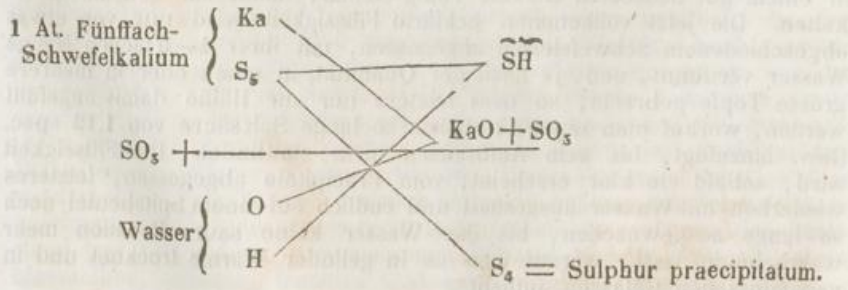
Schwefelmilch, Lac Sulphuris. Präcipitirter Schwefel.

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.

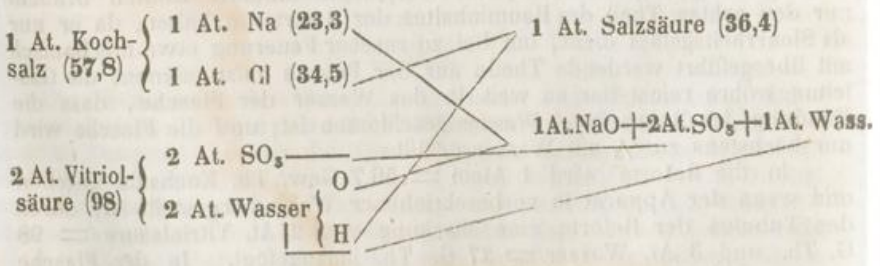
In die Retorte wird 1 Atom = 56,7 Gew. Th. Kochsalz gegeben und wenn der Apparat in vorbeschriebener Weise hergestellt ist, durch den Tubulus der Retorte eine Mischung von 2 At. Vitriolsäure = 98 G. Th. und 3 At. Wasser = 27 G. Th. hinzugefügt. In der Flasche werden 6 At. Wasser oder 54 Gew. Th. vorgeschlagen. 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.

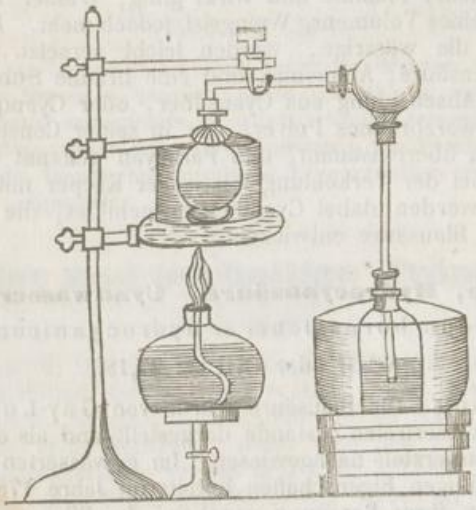
Darstellung. Die Blausäure wurde von Gay-Lussac im Jahre 1818 zuerst im wasserfreien Zustande dargestellt und als eine Verbindung von Cyan und Wasserstoff nachgewiesen. Im gewässerten Zustande hatte Scheele ihre giftigen Eigenschaften bereits im Jahre 1782 erkannt und eine Vorschrift zu ihrer Bereitung 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.

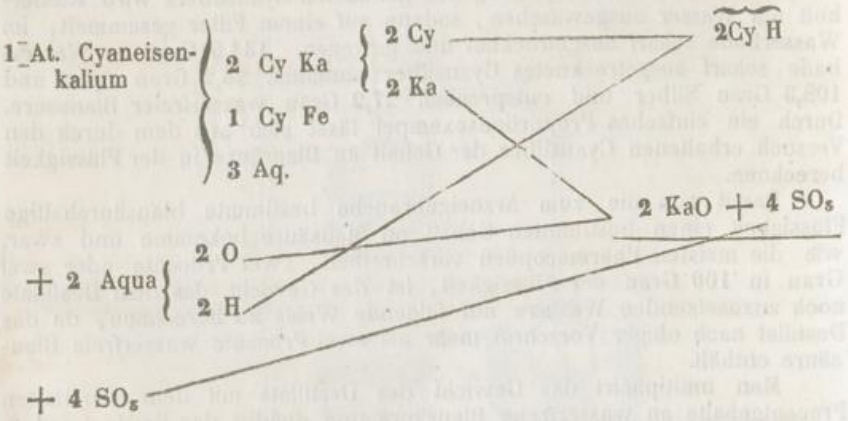
Damit nun die zum Arzneigebrauche bestimmte blausäurehaltige Flüssigkeit einen bestimmten Gehalt an Blausäure bekomme und zwar, wie die meisten Pharmacopöen vorschreiben, zwei Procente oder zwei Gran in 100 Gran der Flüssigkeit, ist das Gewicht das dem Destillate noch zuzusetzenden Wassers auf folgende 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.

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.

Dritte Gruppe.

PRÄPARATE DER ALKALIEN.

A. Kaliumhaltige Präparate.

1) Kali. Aetzkali. Kalihydrat.

Kali causticum fusum. Kalium oxydatum hydraticum.

$KaO + Aqu = 56,2$.

Darsstellung. Man setzt einer in einem silbernen oder eisernen Kessel siedenden kohlensauren Kalilösung so lange löffelweiss unter beständigem Umrühren Kalkhydrat zu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit das Kalkwassers nicht mehr trübt, bedeckt hierauf den Kessel, lässt die Flüssigkeit sich klären, worauf man dieselbe, nachdem sie vorsichtig abgegossen oder mittelst eines Hebers gesondert worden ist, entweder in verschlossenen Gefässen für bestimmte Zwecke aufhebt, oder auch bei starkem Feuer zur Trockene verdampft, und endlich in einem Silbertiegel so lange fort erhitzt bis sie ruhig ölähnlich schmilzt. Die glühende flüssige Masse wird nun entweder in blanke eiserne Formen, oder auf ein Kupferblech ausgegossen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Auf 1 Gewichtheil kohlensaures Kali sind $^3/_4$ Gewichtstheile gebrannter Kalk erforderlich, den man kurz vor seiner Anwendung durch Wasser in Kalkhydrat verwandelt.

Der Kalk entzieht hiebei dem Kali die Kohlensäure, fällt als kohlensaurer Kalk zu Boden, das Kali aber bleibt gelöst und zeigt durch sein Verhalten zum Kalkwasser, dass es keine Kohlensäure mehr enthält.

Wenn die Entkohlensäuerung rasch gelingen soll, so müssen auf einen Theil kohlensaures Kali 12 Theile Wasser angewendet werden. Will man die Flüssigkeit filtriren, so wird ein leinener Spitzbeutel dazu angewendet. Wolle wird von Aetzkali gelöst, ein wollenes Colatorium folglich sogleich durchlöchert.

Eigenschaften. Das geschmolzene Kali besitzt eine weisse Farbe, absorbirt an der Luft rasch Feuchtigkeit und hierauf Kohlensäure, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und wirkt ätzend und zerstörend auf alles Organische ein. Es enthält 1 At. Wasser, ist also ein Hydrat $= KaO + Aq.$, und entläst dieses Wasser nur wenn ihm dafür ein Aequivalent in einem andern Körper geboten wird. Für chirurgische Zwecke, als Aetzmittel wird es in eiserne Formen ausgegossen, wo es in Form von Stängelchen erstarrt. Lapis causticus chirurgorum.

Eine wässrige Lösung des Aetzkali von 1,33 spec. Gew. wird kaustische Lauge, Aetzkalilösung, Lixivium causticum, Liquor s. Solutio Kali caustici genannt. Sie enthält 30 p. C. Kali und kann als eine Verbindung von 1 At. Kali und 12 At. Wasser betrachtet werden. Wird sie bis zu einem spec. Gew. von 1,6 abgedampft, so sondern sich beim ruhigen Hinstellen octaëdrische und tafelförmige Krystalle ab, die aus 1 At. Kali und 2 At. Wasser ($KaO + 2$ Aq.) bestehen.

Prüfung. Ein reines Aetzkali besitzt eine weisse Farbe und löst sich ohne Rückstand in seinem gleichen Gewichte Wasser auf. Beim Hinzufügen einer gewässerten Säure darf nur ein kaum wahrnehmbares Aufbrausen eintreten. Vollkommen frei von Kohlensäure kann das Kali nicht erhalten werden, denn wenn auch die concentrirte Lauge keine Reaction mit Kalkwasser mehr hervorbringt, so absorbirt dieselbe dennoch etwas Kohlensäure beim ferneren Abdampfen aus der Luft. Eine mit Salpetersäure gesättigte Kalilösung darf mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt keine Trübung geben, sonst enthält sie Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Ammoniakflüssigkeit darf kein Präcipitat geben, sonst deutet dies, wenn es gallertartig ist, Thonerde, wenn es gelblich aussieht, Eisenoxyd an.

2) Schwefelkalium. Schwefelleber.

Kalium sulphuratum. Hepar sulphuris.

Die officinelle Schwefelleber ist nach der Art ihrer Bereitung von verschiedener Zusammensetzung. Sie ist eine Mischung von 3fach oder 5fach Schwefelkalium mit unterschwefligsaurem — schwefligsaurem — und schwefelsaurem Kali. Nur durchs Schmelzen von Kalium mit Schwefel gelingt es, ein reines Schwefelkalium darzustellen, sowie durchs Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit Kohle im bedeckten Tiegel. Das letzte Präparat enthält aber immer etwas Kohle beigemengt.

Darstellung. Je nachdem man 3fach — oder 5fach Schwefelkalium in dem Präparate zu haben wünscht, wendet man ein Gemeng von 4 Theilen Schwefel und 7 Th. kohlensaurem Kali oder von 9 Th. Schwefel und 10 Th. kohlensaurem Kali an, gibt das Gemeng in einen gusseisernen mit einem Deckel versehenen Schmelztiegel und erhitzt denselben so lange bei mässigem Feuer, bis der Inhalt eine ruhig schmelzende homogene Masse bildet. Anfangs schmilzt das Gemeng am Boden und an den Seitenwänden des Tiegels, hierauf erfolgt ein Aufblähen der Masse, weshalb der Tiegel nur zu $^2/_3$ seines Inhaltes anzufüllen ist, später wird die ganze Masse flüssig und wenn sie ruhig schmilzt, giesst man sie in einen trockenen, erwärmten eisernen Mörser, pulvert sie gröblich und trägt sie in trockne erwärmte Gläser ein. Wenn eine nicht zu hohe Temperatur stattfindet, so hat man keine Entzündung von Schwefel zu befürchten und man kann den Tiegel von Zeit zu Zeit öffnen und das gleichförmige Schmelzen der Masse durchs Umrühren mit einem eisernen Spatel befördern. Irdene Tiegel werden leicht durch die schmezende Masse zerstört und stehen den gusseisernen bei weitem nach. Will man das Präparat frei von Schwefeleisen haben, das bei Anwendung eiserner Tiegel, auch wenn die Schmelzung noch so vor-

sichtig vorgenommen wird, stets in kleiner Menge entsteht, so unternimmt man die Schmelzung in einem langhalsigen gläsernen Kolben im Sandbade und zerschlägt denselben nach dem Erkalten, um die Masse rasch pulvern und in Gläser bringen zu können.

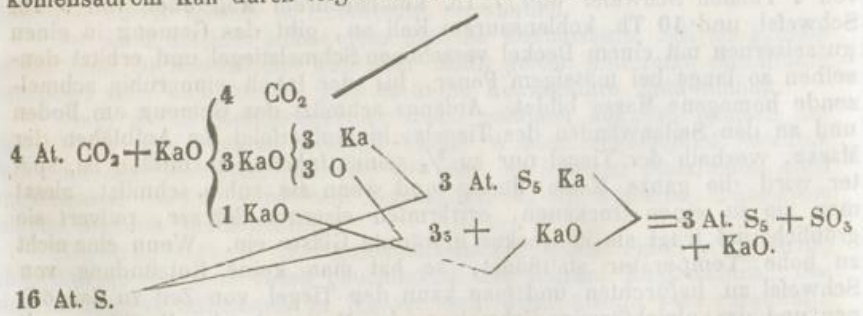
Ist die Darstellung normal von Statten gegangen, so kann das Präparat als eine Verbindung von 3 oder 5fach Schwefelkalium mit unterschwefligsaurem Kali betrachtet werden. Ist der Tiegel öfters geöffnet worden und hat Entzündung stattgefunden, so ist auch schwefligsaures und schwefelsaures Kali gebildet worden.

Bei Einwirkung der Wärme auf das Gemeng schmilzt der Schwefel und beginnt seine Reaction auf das kohlensaure Kali. Es entsteht Schwefelkalium, der Sauerstoff des vom Schwefel gebunden werdenden Kaliums tritt zu einem andern Theile Schwefel, bildet unterschweflige Säure, welche sich wieder mit unzersetztem Kali verbindet, während die Kohlensäure entweicht und dabei das Aufblähen der Masse verursacht.

Erhitzt man ein Gemeng von 100 Theilen gepulvertem schwefelsaurem Kali mit 24 Theilen Holzkohlenpulver in einem bedeckten Schmelztiegel bis zum ruhigen Fliessen der Masse, so erhält man ein reines Einfachschwefelkalium, dem man im schmelzenden Zustande noch 2 oder 4 At. Schwefel unter Umrühren zusetzen kann, um ein 3 oder 5fach Schwefelkalium zu bekommen, das nur noch etwas Kohle enthält. Die beim Schwefelbarium gegebene Erklärung des Processes findet hier Anwendung.

Durchs Kochen einer Kalilösung mit Schwefel erlangt man nur 3fach Schwefelkalium; das 5fach Schwefelkalium kann nur auf pyrochemischem Wege erhalten werden.

Die Formel für die officinelle Schwefelleber, in welcher 5fach Schwefelkalium enthalten, ist: $3\ S_5Ka + (SO + KaO + SO_2 + KaO + SO_3\ KaO)$ d. h. sie ist eine Verbindung von 3 At. 5fach Schwefelkalium mit einem Gemeng von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali. Nimmt man blos schwefelsaures Kali an, so lässt sich der Process bei Anwendung von 16 At. Schwefel und 4 At. kohlensaurem Kali durch folgendes Schema versinnlichen:



Eigenschaften. Die Schwfel leber absorbirt Wassergas aus der Luft und wird feucht, dabei nimm sie auch Sauerstoff auf und zersetzt sich endlich vollständig unter Abscheidung von Schwefel. Sie besitzt eine leberbraune Farbe, löst sich in 2 Theilen Wasser und scheidet in verdünnter Lösung auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas und

2 oder 4 At. Schwefel (Schwefelmilch) ab, je nachdem dieselbe 3 oder 5fach Schwefelkalium enthielt. Ihr Geschmack ist kaustisch und unangenehm.

Prüfung. Sie darf beim Auflösen in Wasser keinen Schwefel hinterlassen und beim Auflösen in Alkohol verhältnissmässig wenig schwefelsaures Kali. War sie mit gewöhnlicher Pottasche bereitet worden, so hinterbleibt bei der wässerigen Lösung ein mehr oder weniger grosser Rückstand von Kiesel- und Thonerde, sowie von andern in der Pottasche vorkommenden Salzen.

3) Jodkalium. Kaliumjodit.

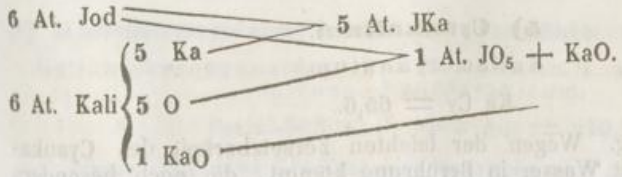
Kalium jodatum.

JKa = 165,8.

Darstellung. Man trägt unter Umschütteln in kleinen Zwischenräumen so lange Jod in eine Kalilösung von 1,33 sp. G. ein, bis die Flüssigkeit durch eine bleibende braunrothe Farbe ihre Sättigung mit Jod kund gibt, verdampft sie hierauf in einer Porzellanschale bis zur Trockne, vermischt die trockne Masse mit $^1/_8$ ihres Gewichtes Kohlenpulver und trägt sie endlich nach und nach in einen rothglühenden eisernen Tiegel ein, den man damit noch $^1/_4$ Stunde lang im Glühen erhält.

Die erkaltete Masse wird hierauf in eine Porzellanschale gebracht, der Tiegel mit Wasser nachgespült, das Ganze mit 2—3 Theilen Wasser bis zum Sieden erhitzt, endlich filtrirt und das Filtrat durchs Verdampfen bis zum Krystallisationspunkte concentrirt und an einen kühlen Ort gestellt. Die gebildeten Krystalle sammelt man auf einem Filter, trocknet sie in gelinder Wärme und hebt sie in verschlossenen Gläsern auf. Durch wiederholtes Abdampfen und Krystallisiren gewinnt man alles Jodkalium bis auf einen kleinen Rückstand in der Mutterlauge, die man zu einer künftigen Bereitung aufbewahren, oder aus der man das Jodkalium noch extrahiren kann, wenn man sie zur Trockne verdunstet und mit Alkohol digerirt, durch welchen das Jodkalium aufgenommen wird, während etwas kohlensaures Kali zurückbleibt.

Beim Zusammentreffen von Jod und Kalilösung wird das Kali zersetzt. 5 At. Jod vereinigen sich mit 5 At. Kalium zu 5 At. Jodkalium. Die dadurch frei gewordenen 5 At. Sauerstoff aus dem Kali bilden dabei mit 1 At. Jod 1 At. Jodsäure und diese neutralisirt sodann 1 At. Kali, so dass bei Anwendung von 6 At. Jod und 6 At. Kali 5 At. Jodkalium und 1 At. jodsaures Kali gebildet werden.



Beim Erhitzen des Salzgemengs von Jodkalium und jodsaurem Kali mit Kohle wird die Jodsäure desoxydirt, es wird Kohlenoxydgas und Jodkalium gebildet. Ersteres entweicht, letzteres aber bleibt neben dem schon vorhandenen Jodkalium und etwas unverbrauchter Kohle zurück und wird sodann durch Wasser von letztererer getrennt.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen Würfeln und Octaëdern, die einen scharfen, etwas bitterlichen Geschmack besitzen, sich in $^5/_4$ Thl. kaltem und $^1/_2$ Thl. siedendem Wasser auflösen. Von kaltem 80procentigen Weingeist bedarf es 7 Theile, von heissem aber nur $^1/_5$ seines Gewichts zur Auflösung. Es ist eine Verbindung von 1 At. Jod und 1 At. Kalium = JKa.

Prüfung. Es darf nicht basisch reagiren, an der Luft nicht feucht werden und zerfliessen und muss sich vollkommen in Alkohol auflösen, sonst enthält es kohlensaures Kali. Hinterbleibt beim Uebergiessen mit seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser ein weisser Rückstand und gibt dieser in Berührung mit gewässerter Essigsäure Jod durch gelbe Färbung zu erkennen, so deutet derselbe jodsaures Kali an, das erst in 14 Theilen Wasser löslich ist.

Wenn es mit Chlorkalium absichtlich verfälscht ist, so setzt man einer Auflösung des Salzes bis zur aufhörenden Trübung salpetersaure Silberoxydlösung zu. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und Jodsilber. Er gibt beim Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit das Chlorsilber an diese ab, lässt aber das Jodsilber ungelöst zurück. Beim Uebersättigen der Ammoniaklösung mit Salpetersäure kann auch das Chlorsilber wieder abgeschieden werden.

4) Bromkalium. Kaliumbromid.

Kalium bromatum.

Br Ka = 117,5.

Darstellung. Sie wird genau so ausgeführt und erklärt, wie die beschriebene Gewinnung des Jodkaliums.

Eigenschaften. Das Bromkalium löst sich in 4 Theilen kalten und in gleichen Theilen kochenden Wasser auf und bildet luftbeständige Würfel. In Weingeist ist es schwer löslich und besitzt einen scharfen dem Kochsalze ähnlichen Geschmack. Es besteht aus 1 At. Kalium und 1 At. Jod.

Prüfung. Ein reines Bromkalium darf an der Luft nicht feucht werden, beim Uebergiessen mit Salzsäure nicht röthlich erscheinen und beim Zutröpfeln von Salpetersäure zu einer mit Amylonkleister versehenen Lösung, keine blaue Färbung zeigen. Im ersten Falle enthält es kohlensaures Kali, im zweiten bromsaures Kali, im dritten aber Jodkalium.

5) Cyankalium.

Kalium cyanatum.

Ka Cy = 65,6.

Darstellung. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Cyankaliums, wenn es mit Wasser in Berührung kömmt, die noch besonders

durch Wärme begünstigt wird, ist die von Wittstein S. 367 seines mehrfach citirten Werkes angegebene Vorschrift besonders zu empfehlen. Es wird hiernach in einen geräumigen Setzkolben, dessen Boden etwa 1 Zoll hoch mit Quarzsand bedeckt ist, eine Mischung von 7 Theilen Wasser und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure gegeben und hierauf 4 Theile feinzerriebenes gelbes Blutlaugensalz hinzugefügt. Durch eine zweischenkliche, rechtwinklich gebogene Glasröhre wird nun unmittelbar hierauf dieser Kolben mit einem andern Kolben in Verbindung gesetzt, in welchem sich eine frisch bereitete, aber erkaltete Lösung von 2 Theilen trockenem (aber nicht geschmolzenem) Aetzkali in 10 Theilen Weingeist von 92 p. C. befindet und hierauf der erste Kolben langsam im Sandbade gelinde erhitzt, bis etwa $^1/_3$ seines Inhaltes übergegangen ist, worauf man die Röhre aus der Kalilösung rasch entfernt.

Die Glasröhre wird in der Mündung des die Schwefelsäure u. das Blutlaugensalz enthaltenen Kolbens durch einen gut schliessenden Korkstöpsel befestigt und ragt einige Linien tief unter dem Korkstöpsel hervor. In dem andern Kolben aber taucht sie bis auf den Boden in die Kalilösung. Dieser Kolben wird nicht verschlossen und wird durch Schnee oder Wasser möglichst kalt gehalten.

So wie die Destillation beendigt ist, wird der weisse Brei in der Vorlage auf ein Filter gebracht und nachdem der flüssige Theil möglichst gut abgelaufen ist, noch 2—3 mal mit Weingeist von 92% abgewaschen, sodann zwischen Druckpapier gepresst, möglichst schnell in der Wärme getrocknet und in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt ohngefähr $1^1/_5$ Theile. Wenn die aus dem Blutlaugensalze durch die Schwefelsäure entbundene Blausäure mit der Kalilösung in Berührung kommt, so wird Wasser und Cyankalium gebildet, indem sich das Cyan der Blausäure mit dem Kalium des Kali's, der Sauerstoff des letzteren aber mit dem Wasserstoffe der ersteren verbindet. Da nun das Cyankalium in starkem Weingeiste nur wenig löslich ist, so scheidet es sich unmittelbar nach seiner Entstehung in krystallinisch pulverförmiger Gestalt ab.

Eigenschaften. Es erscheint farblos, geruchlos und besitzt einen scharfen alkalischen, bittermandelähnlichen Geschmack und ist höchst giftig. An feuchter Luft absorbirt es Wasser, zerfliesst endlich, zersetzt sich, entwickelt erst Blausäure, verwandelt sich aber endlich in kohlensaures Kali. Es kann nur im trocknen Zustande aufbewahrt werden, denn eine Lösung dieses Salzes zersetzt sich selbst in einer gut verschlossenen Flasche in Cyanammonium und eine unlösliche stickstoffhaltige Kohle, wogegen es ohne Zersetzung die feurige Schmelzung verträgt. Es besteht aus 1 At. Cyan und 1 At. Kalium = Cy Ka.

6) Kaliumeisencyanür. Blausaures Kali. Blutlaugensalz.

Kalium ferrocyanatum. Kali borussicum s. zooticum. Kali ferroso-hydrocyanicum.

$$FeCy + 2\ KaCy + 3\ Aq. = 210{,}5.$$

Dieses Salz wird fabrikmässig dargestellt und grösstentheils in den

Färbereien, sowie zur Bereitung blauer Farben und zur Darstellung anderer Präparate angewendet.

Darstellung. Thierische Substanzen, Horn, Blut, thierische Kohle etc. werden mit Pottasche in eisernen Gefässen geglüht, worauf man die geglühte Masse mit Wasser auslaugt, die Lauge noch mit Hammerschlag digerirt, klärt und endlich durch's Verdampfen zur Krystallisation befördert. Im Kleinen gewinnt man das Salz recht schön, wenn man in eine siedende Aetzkalilösung so lange Eisencyanürcyanid (gepulvertes Berlinerblau) einträgt, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, hierauf filtrirt und die Lösung bis zum Krystallisationspunkte abdampft.

Werden stickstoffhaltige Substanzen mit Kali geschmolzen, so bildet sich bei der dadurch stattfindenden Zersetzung durch die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoffe Cyan und durch dessen Einwirkung auf das Kali Cyankalium. Geschieht das Schmelzen in eisernen Gefässen, so bildet sich in Folge deren Einwirkung auf das Cyankalium nebenbei Cyaneisen. Wird die Lösung der geschmolzenen Masse noch mit Hammerschlag digerirt, so erfolgt auch hier die Bildung von Cyaneisen auf Kosten des Cyankaliums. Der Sauerstoff des Eisenoxyduls im Hammerschlage oxydirt das Kalium im Cyankalium und das Cyan tritt zum Eisen. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich dann eine chemische Verbindung von 2 At. Cyankalium, 1 At. Eisencyanür und 3 At. Wasser in gelben Krystallen ab.

Wird Berlinerblau mit einer Kalilösung gekocht, so wird ein Theil des darin vorhandenen Eisencyanürs und Eisencyanids dergestallt zersetzt, dass der Sauerstoff des Kali's sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd verbindet das herausfällt, während das Kalium das Cyan empfängt, worauf 2 At. Cyankalium mit 1 At. Eisencyanür und 3 At. Wasser ebenfalls beim Verdampfen sich abscheiden.

Eigenschaften. Es bildet gelblichweisse, vierseitig rechtwinkliche Tafeln und Octaëder von bitterlich süssem Geschmack, die sich in 4 Theilen kaltem und in 2 Theilen siedendem Wasser auflösen, unlöslich in Weingeist sind, beim Erwärmen aber ihr Wasser mit Beibehaltung der Form verlieren. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen wird das Cyaneisen zersetzt, es entsteht Kohleneisen und das freigewordene Cyankalium wird, wenn der Tiegel nicht geschlossen war, in cyansaures Kali verwandelt.

Prüfung. Die Lösung des Kaliumeisencyanürs präcipitirt Eisenoxydsalze dunkelblau, Eisenoxydulsalze weiss, doch geht die Farbe rasch in eine hellblaue und immer dunkler werdende über, die Kupferoxydsalze aber kirschroth. Mit gewässerter Schwefelsäure versetzt darf sich kein blauer Niederschlag und mit Chlorbarium kein weisser Niederschlag einstellen.

7) Kaliumeisencyanid. Rothes Cyaneisenkalium.

Kalium cyanatum ferratum rubrum. Kali ferro-borussicum rubrum.

$$3\ KaCy + Fe_2Cy_3 = 330{,}2.$$

Darstellung. Man leitet in eine aus 1 Theil Kaliumeisen-

cyanür und 10 Theilen Wasser bereitete Auflösung so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe eine Eisenoxydlösung nicht mehr blau präcipitirt, sondern darin nur eine bräunliche Färbung annimmt, verdampft hierauf die Flüssigkeit bis auf den vierten Theil ihres Volums, setzt ihr tropfenweis bis zur schwach alkalischen Reaction Aetzkalilösung zu, und befördert sie endlich zur Krystallisation. Der letzte Anschuss enthält viel Chlorkalium und darf nicht zu den frühern Anschüssen gegeben werden.

Wenn 2 At. Kaliumeisencyanür in vorbeschriebener Weise mit Chlorgas behandelt werden, so wird 1 At. Cyankalium zerlegt. Es wird 1 At. Chlorkalium gebildet, während das freigewordene Atom Cyan das vorhandene Eisencyanür in Eisencyanid verwandelt, so dass in der Lösung zwei Salze resultiren, nämlich 1 At. Chlorkalium = $ClKa$, und 1 At. Kaliumeisencyanid = $3\,KaCy + Fe_2\,Cy_3$. Das letzte Salz scheidet sich beim Verdampfen der Lösung zuerst ab, das leichtlöslichere Chlorkalium jedoch zuletzt, so dass beide Salze durch Krystallisation von einander getrennt werden können.

Eigenschaften. Das Kaliumeisencyanid erscheint in rubinrothen rhombischen Prismen, die in 2 Th. heissem und in $3^1/_2$ Th. kaltem Wasser löslich sind, einen salzig kühlenden, hintenher etwas metallischen Geschmack besitzen und an dunkeln Orten aufbewahrt werden müssen, da sie vom Lichte partiell zersetzt werden.

Prüfung. Es darf nicht alkalisch reagiren, eine Eisenoxydlösung nicht blau präcipitiren, und wird vorzüglich als Reagenz zur Unterscheidung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyde angewendet, indem es wohl das erste, nicht aber das letztere in seinen Lösungen durch eine schöne hellblaue Färbung anzeigt.

8) Kohlensaures Kali. Einfach kohlensaures Kali. Weinsteinsalz.

Kali carbonicum. Kali sub-carbonicum. Sal tartari.

$$KaO + CO_2 = 69{,}4.$$

Das kohlensaure Kali gehört zu den ältesten Präparaten, findet sich in der Asche der meisten Gewächse und wird aus derselben im Grossen durch's Auslaugen, Verdampfen und Glühen der zur Trockne gebrachten Lauge, noch gemengt mit andern in der Asche vorhandenen durch's Wasser mit extrahirten Salzen, abgeschieden und unter dem Namen Pottasche, Cineres clavellati, in den Handel gebracht.

Darstellung. Ein mehr oder minder reines kohlensaures Kali gewinnt man nach folgenden Methoden:

a) Man übergiesst Pottasche in irdenen oder gläsernen Gefässen mit ihrem gleichen Gewichte kalten Wasser und lässt das Ganze unter bisweiligem Umrühren 4 — 6 Tage lang stehen, sondert hierauf die Flüssigkeit mittelst eines leinenen Spitzbeutels vom Ungelösten, klärt sie vollständig durch wiederholtes Zurückgiessen auf den Spitzbeutel, und verdampft sie endlich in einem blanken, eisernen Kessel bis zur Trockne. Die trockne Masse wird jetzt abermals mit Wasser, aber nur mit der Hälfte ihres Gewichts, übergossen und unter öfterem Umrühren einige

Tage hingestellt, die Lösung sodann wieder geklärt und durch's Verdampfen zur Trockne gebracht.

Wenn Pottasche, die circa 60 — 80 p.C. kohlensaures Kali, neben verschiedenen andern Salzen, als Chlorkalium, schwefelsaurem Kali oder Kalk, kohlensauren Kalk- und Talkerde, Kiesel- und Thonerde, Mangan- und Eisenoxyd u. s. w. enthält, in obiger Weise behandelt wird, so bleibt der grösste Theil der genannten Substanzen ungelöst zurück, das kohlensaure Kali aber löst sich auf. Wird dasselbe nun, nachdem es aus der Lösung durch's Verdampfen zur Trockne gebracht worden war, nochmals in einer kleinen Quantität kalten Wassers gelöst, so scheiden sich auch noch die übrigen, etwa noch dabei befindlichen Salze ab und man gewinnt ein Präparat, das nur Spuren von Chlorkalium und von schwefelsaurem Kali, Kiesel- und Thonerde enthält und zu den meisten pharmaceutischen Arbeiten angewendet werden kann.

b) Ein reineres kohlensaures Kali gewinnt man aus dem gereinigten Weinstein (Crystalli tartari), indem man denselben in einem gusseisernen, leicht bedeckten Schmelztiegel so lange glüht, bis keine Dämpfe und Gase mehr entweichen. Die Weinsäure wird hiebei zersetzt, es entsteht neben Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und verschiedenen Brenzproducten auch Kohlensäure, die mit dem Kali vereinigt als kohlensaures Kali neben feinzertheilter Kohle die rückständige schwarze Masse bildet. Durch's Auflösen und Filtriren wird die Kohle abgeschieden und durch's Verdampfen der Lösung bis zur Trockne ein vollkommen weisses kohlensaures Kali erhalten, das ehemals mit dem Namen Sal tartari bezeichnet wurde.

c) Will man für chemische Zwecke ein absolut reines kohlensaures Kali haben, so neutralisirt man eine kohlensaure Kalilösung, wozu man das aus Pottasche oder aus Weinstein gewonnene kohlensaure Kali anwenden kann, mit Essigsäure, präcipirt sodann durch essigsaures Silber und essigsauren Baryt in der Lösung vorhandener Salzsäure und Schwefelsäure, im Fall schwefelsaures Kali oder Chlorkalium noch darin enthalten wäre, filtrirt, verdampft zur Trockne und glüht die trockne Masse bis zur Zersetzung der Essigsäure, worauf man den schwarzen Rückstand, der ein Gemeng von feinzertheilter, aus der Essigsäure abgeschiedene Kohle und kohlensaurem Kali ist, in Wasser löst, filtrirt und in einem silbernen Kessel zur Trockne verdampft.

Bei der Neutralisation mit Essigsäure wird etwa noch vorhandene Kieselsäure abgeschieden und durch Filtration von der Lösung gesondert. Der etwas im Ueberschuss zur Fällung der Schwefelsäure zugesetzte essigsaure Baryt, sowie das etwa noch vorhandene essigsaure Silber, das zur Sonderung des Chlors angewendet wurde, werden beim Glühen ebenfalls zersetzt und bleiben als kohlensaurer Baryt und als metallisches Silber beim nachherigen Auflösen und Filtriren der schwarzgrauen Masse zurück.

Eigenschaften. Das reine kohlensaure Kali stellt ein vollkommen weisses Pulver dar, das in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss, da es an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und endlich ganz zerfliesst. Ehemals nannte man die so erhaltene Flüssigkeit Oleum tartari. Jetzt wird sie durch's Auflösen einer bestimmten Gewichts-

menge von kohlensaurem Kali in einer ebenfalls bestimmten Gewichtsmenge Wasser bereitet und dadurch eine Lösung von einem stets bestimmten Gehalte an trockenem kohlensauren Kali erlangt. In Weingeist ist es unlöslich. Es schmeckt und reagirt stark alkalisch, wird von den Säuren leicht zersetzt und bildet somit die Basis zur Bereitung fast aller Kalipräparate. Es besteht aus 1 At. Kohlensäure und 1 At. Kali = $KaO + CO_2$, enthält aber stets noch etwas Wasser.

Prüfung. Eine Lösung von kohlensaurem Kali in seinem gleichen Gewichte Wasser darf beim Sättigen mit Salpetersäure keine weissen Flocken von Kieselsäure absondern, auch darf diese Flüssigkeit von salpetersaurem Baryt und Silber nicht getrübt werden, sonst enthält sie Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

9) Doppelt kohlensaures Kali. Saures- oder zweifach kohlensaures Kali.

Kali carbonicum acidulum. Kali bi-carbonicum.

$$KaO + 2CO_2 + Aq. = 100,45.$$

Darstellung. Man leitet gewaschenes kohlensaures Gas, das man zu diesem Behufe aus Kreide oder Marmor mittelst Salzsäure entwickelt, so lange in eine Auflösung von 1 Theil gereinigtem kohlensauren Kali in 3 Theilen Wasser, bis eine herausgenommene Probe eine schwefelsaure Talkerdeauflösung nicht mehr präcipitirt. Damit bei rascher Gasentwickluug die Kalilösung nicht durch Salzsäure oder Chlorcalcium verunreinigt werde, versieht man die Gasentbindungsflasche mittelst eines doppelt durchbohrten Korks mit einer bis auf den Boden reichenden Trichterröhre, so dass man in Zwischenräumen die Salzsäure zu dem in der Flasche befindlichen Marmor geben kann, und lässt zuerst die auftretende Kohlensäure mittelst einer rechtwinklich gebogenen zweischenklichen Glasröhre in eine kleine zweihalsige Flasche, deren Boden einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist, treten, und aus dieser endlich ebenfalls durch eine ähnliche Röhre in die Flasche, welche die Kalilösung enthält, gelangen. Es versteht sich von selbst, dass die Gasleitungsröhren durch gutschliessende Korkstöpsel in den Flaschen befestigt werden und nur die Mündung der Flasche, welche die Kalilösung enthält, offen bleibt. Wittstein empfiehlt sehr zweckmässig die Kalilösung in eine zweihalsige Flasche zu bringen, und nachdem die atmosphärische Luft aus den Gefässen verdrängt worden ist, an die zweite offene Mündung der Flasche eine durch's Zusammendrücken luftleer gemachte Kälberblase zu binden. Bei rascher Gasentwicklung, und besonders wenn der Process schon einige Zeit im Gange ist, wo die Kohlensäure nicht so rasch mehr absorbirt wird und folglich entweichen würde, füllt sich die Kälberblase damit an und schwillt auf, sinkt hierauf aber bald wieder zusammen, indem die Kohlensäure vom Kali aufgenommen wird. Dieses Spiel wiederholt sich so lange, bis endlich die Kalilösung gesättigt ist.

Beschäftigt man sich mit Darstellung künstlicher Weine aus Fruchtsäften oder aus Zuckerlösungen, die man in Gährung versetzt hat, so kann in der oben angegebenen Weise eine Flasche mit Kalilösung mit der Mündung des Gährgefässes in Verbindung gebracht, und so die Koh-

lensäure, die hier als Nebenproduct bei der Gährung entweicht, benutzt werden.

Bei dieser Behandlung nimmt das kohlensaure Kali noch 1 At. Kohlensäure auf, verwandelt sich in das verlangte Präparat, in doppelt kohlensaures Kali, eine Verbindung von 1 At. Kali, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Krystallwasser $= 2CO_2 + KaO + Aq.$, und scheidet sich grösstentheils schon bei seiner Entstehung krystallinisch ab, da es 4 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur erfordert. Damit es aber reiner und besser krystallisirt erhalten werde, stellt man das Gefäss in einen Kessel mit warmen Wasser, dessen Temperatur 60° C. jedoch nicht übersteigen darf. Es erfolgt sehr bald die Wiederauflösung des krystallisch ausgeschiedenen Salzes, das sich in $^5/_6$ Theilen Wasser bei dieser Temperatur löst, die Lösung wird noch warm filtrirt und so von Kieselsäure getrennt, wenn das kohlensaure Kali nicht vollkommen frei davon gewesen war. Nach einigen Tagen ruhigen Hinstellens an einen kühlen Ort erfolgt die Abscheidung des grössten Theils vom doppelt kohlensaurem Kali in blättrigen Krystallen, die man von der Flüssigkeit sondert, die letztere aber abermals bei 60° C. im Wasserbade bis zur Hälfte verdunstet, wodurch noch ein Antheil Krystalle erhalten werden. Den Rest der Flüssigkeit verdampft man jetzt zur Trockne, wo er als einfach kohlensaures Kali hinterbleibt. Die Krystalle trocknet man auf Fliesspapier ausgebreitet und hebt sie in trockenen Gläsern an einem kühlen Orte auf.

Eigenschaften. Das doppelt kohlensaure Kali krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, die in 4 Theilen kaltem und $^5/_6$ Theilen warmem Wasser von 60° C. löslich, in Alkohol aber unlöslich sind, einen milden, alkalischen Geschmack besitzen, aber keine alkalische Reaction zeigen. Wird ihre wässerige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so wird sie zersetzt, es entweicht ein Theil der Kohlensäure und anderthalb kohlensaures Kali, eine Verbindung von 1 At. Kali und $1\,^1/_2$ At. Kohlensäure, bleibt zurück.

Prüfung. Die Auflösung des Salzes muss eine Quecksilberchloridauflösung nicht gelb, sondern weiss fällen, eine schwefelsaure Talkerdeauflösung aber gar nicht präcipitiren, sonst enthält es einfach kohlensaures Kali. Beim Rothglühen erleiden die Krystalle einen Gewichtsverlust an Kohlensäure und Wasser von 31, 31 p. C.

10) Schwefelsaures Kali. Vitriolisirter Weinstein.

Kali sulphuricum. Tartarus vitriolatus.

$$SO_3 + KaO = 87{,}4.$$

Darstellung. Es wird aus den Rückständen von der Destillation der Salpetersäure, deren freie Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt wird, gewonnen. Man kann es jedoch auch auf directem Wege, durch Neutralisation einer kohlensauren Kalilösung mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriges Verdampfen der filtrirten Lösung bis zum Krystallisationspunkte darstellen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in luftbeständigen, dreiseitigen Pyramiden und sechsseitigen Säulen, die einen bitterlichen, unangenehmen Geschmack besitzen, 4 Theile heisses und 12 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen, in Alkohol aber unlöslich sind. Es enthält kein Krystallwasser und besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Schwefelsäure = $SO_3 + KaO$.

Prüfung. Eine Auflösung des Salzes darf von schwefelsaurem Silber nicht gefällt werden, sonst enthält sie Chlorkalium, bewirkt Schwefelwasserstoffgas irgend einen farbigen Niederschlag, so ist ein Metall vorhanden. Kaliumeisencyanür zeigt durch eine blaue Färbung Eisen, durch eine rothbraune Kupfer an, und Ammoniak durch einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst, Zink.

11) Saures schwefelsaures Kali. Doppelt schwefelsaures Kali.

Kali bisulphuricum.

$KaO + 2\ SO_3 + Aq.$ oder $(KaO + SO_3) + (SO_3 + Aq.) = 136{,}4$.

Darstellung. Dieses Salz wird ebenfalls als Nebenproduct bei der Salpetersäurebereitung gewonnen, wenn man bei der Darstellung derselben auf 1 At. Salpeter 2 At. Schwefelsäurehydrat angewendet hat. Der Rückstand muss nur solange in der Retorte geschmolzen werden, bis er keine rothen Dämpfe mehr ausgibt, worauf man ihn noch glühend in eine heisse Porzellanschale ausgiesst, pulvert und aufhebt.

Man kann auch zu 1 At. neutralem schwefelsaurem Kali (87,4 Th.), das man in heissem Wasser gelöst hat, noch 1 At. = 49 Th. concentrirte Schwefelsäure mischen und das Ganze in einer Porzellanschale zur Trockne verdunsten.

Eigenschaften. Es bildet ein geruchloses, luftbeständiges, krystallinisches Pulver von stark saurem Geschmak. Löst man es in Wasser und läst es krystallisiren, so erscheint es in rhombischen Tafeln. Es erfordert 2 Theile kaltes und nur die Hälfte seines Gewichtes siedendes Wasser zur Auflösung. Beim Behandeln mit Weingeist wird ihm die Hälfte seiner Schwefelsäure, also 1 At. Schwefelsäurehydrat entzogen, so dass neutrales schwefelsaures Kali zurückbleibt.

12) Salpetersaures Kali. Salpeter.

Kali nitricum. Nitrum.

$NO_5 + KaO = 101{,}49$.

Darstellung. Der Salpeter wird in den Apotheken nicht absichtlich dargestellt, sondern nur daselbst gereiniget, da ihn die Natur nicht blos an einigen Orten, besonders in Ostindien, in reichem Maase darbietet, sondern weil man denselben auch im Grossen in den sogenannten Salpeterplantagen künstlich darstellt.

Der Salpeter der Handels ist nur selten vollkommen rein. Er enthält Chlorkalium, schwefelsaures Kali, besonders häufig aber Kalk und

Talkerde. Um ihn davon zu befreien, löst man ihn in seiner 6fachen Gewichtsmenge Wasser auf, setzt dieser Lösung etwas Kalkhydrat unter Umrühren zu, giesst die durch Ruhe geklärte Flüssigkeit ab, vermischt sie hierauf so lange mit einer kohlensauren Kalilösung, bis kein Niederschlag dadurch mehr bewirkt wird, filtrirt endlich, verdampft bis zur Krystallbildung, entfernt sodann den Kessel vom Feuer, giesst die Flüssigkeit in irdene oder in Porzellangefässe, und rührt dieselbe bis zum völligen Erkalten mit einem hölzernen Spatel um. Die klein-krystallinische Masse wird hierauf in einem Spitzbeutel gesammelt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, und endlich getrocknet. Die übrig gebliebene Lauge concentrirt man nochmals durchs Verdampfen und befördert sie unter Umrühren zur Krystallisation.

Durch die Behandlung mit Kalk wird die Talkerde entfernt, der Kalk aber später durch kohlensaures Kali als kohlensaurer Kalk präcipitirt. Durch das Umrühren der bis zur Krystallbildung concentrirten Lösung bis zu ihrem völligen Erkalten, das man noch befördert, indem man die Gefässe in kaltes Wasser stellt, wird die Bildung grosser Krystalle verhindert, welche häufig in ihre Zwischenräume Mutterlauge einschliessen, und dadurch den Salpeter mit Chlorkalium verunreinigen. Durch das Nachwaschen des krystallischen Pulvers auf dem Spitzbeutel mit kaltem Wasser, wird endlich der letzte Antheil der noch anhängenden Mutterlauge entfernt.

Eigenschaften. Der Salpeter krystallisirt, wenn man ihm Zeit zur regelmässigen Krystallbildung gibt, in unregelmässigen sechsseitigen Säulen, ist geruchlos, besitzt einen kühlenden, scharf bitterlichen Geschmack, erfordert 4 Theile kaltes und nur die Hälfte seines Gewichtes heisses Wasser zu seiner Auflösung. Auf glühenden Kohlen verpufft er. Für sich allein geschmolzen geräth er in feurigem Fluss und zersetzt sich unter Sauerstoffgasentwickelung. Er ist ein wasserleeres Salz, aus 1 At. Salpetersäure und 1 At. Kali bestehend $= NO_5 + KaO$.

Prüfung. Ein reines salpetersaures Kali darf in seiner wässrigen Lösung weder durch salpetersaures Silber, salpetersauren Baryt und kohlensaures Kali getrübt werden, noch durch Schwefelwasserstoffgas eine Färbung erleiden, sonst enthält es Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Chlormagnesium und Metalloxyde.

13) Chlorsaures Kali. Oxydirt salzsaures Kali.

Kali chloricum. Kali oxymuriaticum.

$$ClO_5 + KaO = 122{,}68.$$

Darstellung. Man leitet in eine Auflösung aus 1 Th. kohlensaurem Kali und 3 Theilen Wasser bereitet, solange Chlorgas, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wird, erwärmt die Flüssigkeit hierauf bis zu 70° C. und lässt erkalten, wonach sich der grösste Theil des chlorsauren Kalis abscheidet. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird jetzt abermals verdunstet und nochmals zum Krystallisiren an einen kühlen Ort gestellt. Die sämmtlichen Krystalle löst man in 3 Theilen heissen Wasser, filtrirt siedend heiss und lässt krystallisiren, um sie von beige-

mengtem Chlorkalium zu reinigen. Wenn Chlorgas in eine kohlensaure Kalilösung gelangt, so wird letztere dergestalt zersetzt, dass 5 At. Kalium mit 5 At. Chlor 5 At. Chlorkalium bilden. Die dadurch aus dem Kali freigewordenen 5 At. Sauerstoff vereinigen sich dabei mit 1 At. Chlor und bilden 1 At. chlorsaures Kali, so dass also aus 6 At. kohlensaurem Kali und 6 At. Chlor 1 At. chlorsaures Kali und 5 At. Chlorkalium gebildet werden. Beide Salze werden sodann durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser mittelst Krystallisation geschieden, denn das Chlorkalium bedarf nur 3 Theile, das chlorsaure Kali dagegen 16 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Bevor in dem beschriebenen Processe Chlorsäure gebildet wird, treten erst die niedrigern Oxydationsstufen des Chlors auf, so dass auch nach beendigter Operation etwas unterchlorigsaures Kali in der Flüssigkeit enthalten ist. Erwärmt man aber dieselbe bis gegen 70° C., so zerfällt letzteres noch in Chlorkalium und in chlorsaures Kali. Die Kohlensäure des Kalis entweicht während der Operation gasförmig. Anfangs geht sie von einem Theile des sich zersetzenden kohlensauren Kalis auf einen andern Theil desselben über und bildet doppelt kohlensaures Kali, so dass man kein Entweichen desselben wahrnimmt, später aber wird auch dieses zersetzt und die gasige Kohlensäure entwickelt sich nun in sichtbaren Bläschen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Säulen und Blättchen, besitzt einen kühlend salzigen Geschmack und löst sich bei mittlerer Temperatur in 18 Theilen Wasser, bei 100° C. aber schon in 2 Theilen auf. Auf glühenden Kohlen verpufft es wie Salpeter, mit brennbaren Substanzen, mit Schwefel, Phosphor etc. gedrückt oder zusammengerieben, explodirt es, desgleichen auch, wenn ein solches Gemeng mit concentrirter Schwefelsäure berührt wird. Für sich allein erhitzt, schmilzt es, wird zersetzt, gibt 6 At. Sauerstoffgas mit Hinterlassung von 1 At. Chlorkalium aus. Es ist ein wasserleeres Salz und besteht aus 1 At. Chlorsäure und 1 At. Kali $= ClO_5 + KaO$.

Prüfung. Neben der Berücksichtigung seiner angeführten Eigenschaften, darf die beim Schmelzen hinterbliebene Masse beim Auflösen das Curcumapapier nicht bräunen, sonst enthält es Salpeter, der sich beim Glühen mit Hinterlassung von freiem Kali zersetzt. Eine wässrige Lösung des chlorsauren Kalis darf auch von einer salpetersauren Silberauflösung nicht gefällt werden, sonst enthält es Chlorkalium.

14) Essigsaures Kali. Blättrige Weinsteinerde.

Kali aceticum. Terra foliatata tartari.

$$\overline{A} + KaO = 98{,}76.$$

Darstellung. Es können zwei Wege zur Bereitung dieses Salzes eingeschlagen werden, ein directer mittelst Essigsäure und kohlensaurem Kali und ein indirecter, durch Zersetzung einer Bleizuckerlösung mittelst kohlensaurem Kali. Bei letzterem gewinnt man reines kohlensaures Bleioxyd als Nebenproduct.

a) Man sättigt eine beliebige Menge kohlensaures Kali mit reiner Essigsäure, erhitzt die Lösung sodann, versetzt sie noch mit Essigsäure

bis zur sauren Reaction, filtrirt, verdampft in einer Porzellanschale, sobald sich eine Salzhaut bildet, unter beständigem Umrühren, bei mässiger Wärme bis zur Trockne, und hebt sie noch warm zerrieben, in gut verschlossenen Gläsern auf.

b) Einer filtrirten Auflösung von Bleizucker in der sechsfachen Menge Wasser gelöst, wird solange eine Lösung von kohlensaurem Kali in seinem doppelten Gewichte Wasser gelöst, unter Umrühren zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Flüssigkeit wird sodann vom Niederschlage abfiltrirt, letzterer noch mit Wasser auf einem Filter ausgewaschen, die Flüssigkeiten vereinigt und in dieselben gewaschenes Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis darin keine Färbung mehr bewirkt wird. Nachdem der dadurch entstandene Niederschlag durchs Dekantiren gesondert und ausgewaschen worden ist, wird die Lösung erhitzt und mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt, damit das noch darin befindliche Schwefelhydrogen verjagt werde, sodann filtrirt und wie oben angezeigt wurde, bis zur Trockne abgedampft.

Nach der ersten Methode wird durch die Essigsäure, die mit dem Kali zusammentritt, die schwächere Kohlensäure verjagt.

Nach der zweiten Methode erfolgt in Folge eintretender doppelter Wahlanziehung Zersetzung des Bleizuckers wie des kohlensauren Kalis. Die Essigsäure des ersteren bildet mit dem Kali des kohlensauren Kalis essigsaures Kali, das in Auflösung bleibt, das Bleioxyd des Bleizuckers aber einigt sich mit der freigewordenen Kohlensäure und fällt als unlösliches weisses Pulver zu Boden.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält gewöhnlich einen kleinen Ueberschuss von zugesetztem kohlensauren Kali, sowie auch Bleioxyd. Sie wird deshalb mit Essigsäure versetzt und Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, wodurch das Kali noch mit Essigsäure gesättigt, das Bleioxyd aber als Schwefelblei abgeschieden wird. Durch nachheriges Erhitzen und Filtriren wird der Schwefelwasserstoff, den die Flüssigkeit enthält, entfernt und durchs Verdampfen derselben ein eben so reines essigsaures Kali gewonnen, wie das auf directem Wege bereitete.

Eigenschaften. Das essigsaure Kali erscheint als ein perlmutterähnlich glänzendes, aus kleinen Schuppen und Nadeln bestehendes weisses Pulver, das aus der Luft Wassergas anzieht, feucht wird und endlich gänzlich zerfliesst, weshalb es in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren ist. In Wasser ist es in jedem Verhältnisse löslich, vom Alkohol aber erfordert es vier Theile. Es besteht aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Kali $= \overline{A} + KaO$.

Prüfung. Durch essigsaures Silberoxyd und essigsaure Baryterde darf eine wässrige Lösung des Salzes nicht getrübt werden, sonst enthält es Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Wenn es durch nachlässige Bereitung bleihaltig seyn sollte, so bringt Schwefelwasserstoffgas darin einen schwarzen Niederschlag hervor.

15) Saures oxalsaures Kali. Sauerkleesalz.

Kali oxalicum acidum. Sal Acetosellae.

$$KaO + 2\,\overline{O} + 3\,Aq. = 186{,}9.$$

Darstellung. Das Sauerkleesalz findet sich in der Natur in verschiedenen Pflanzen, besonders im Safte der Rumex- und Oxalis-Arten und ist schon seit dem J. 1668 bekannt. Man bereitet es nicht nur ausnahmsweise aus kohlensaurem Kali und Oxalsäure, sondern scheidet es, besonders in Bayern und in der Schweitz, aus Oxalis corniculata, O. acetosella, Rumex acetosa etc. ab, indem man den aus den frischen Pflanzen ausgepressten Saft bis zum Sieden erhitzt, um denselben durch das gerinnende Pflanzeneiweiss zu klären, sodann bis zum Entstehen einer Salzhaut abdampft und hierauf an einen kühlen Ort bis zum Erkalten hinstellt, wo sich kleine sauerschmeckende Krystalle abscheiden, die durch wiederholtes Auflösen und Reinigen mit Kohlenpulver nachmals als Sauerkleesalz in den Handel gelangen.

Eigenschaften. Es besteht aus schiefen, rhombischen, undurchsichtigen Säulen, die luftbeständig sind, einen stark sauren Geschmack besitzen, 8 Theile heisses, 40 Th. kaltes Wasser zur Lösung erfordern und sich auch in 34 Th. Weingeist auflösen. Es ist ein saures Salz, aus 1 At. Kali, 2 At. Oxalsäure und 3 At. Krystallwasser bestehend $= KaO + 2\,\overline{O} + 3\,Aq.$, das vorzüglich in den Färbereien angewendet wird. Durch Neutralisation der freien Oxalsäure mittelst kohlensaurem Kali und Abdampfen bis zur Trockne, wird das neutrale oxalsaure Kali gewonnen, das man als Reagenz für Kalk benutzt.

Prüfung. Beim Erhitzen im Platinlöffel wird das Salz zerstört und hinterlässt kohlensaures Kali in Gestalt einer grauweissen Masse; es darf dabei auch nicht den Geruch nach verbrannter Weinsäure entwickeln, und eine Auflösung darf mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt keine weissen Präcipitate geben, sonst enthält es saures weinsaures Kali, Kochsalz oder Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

16) Saures weinsaures Kali. Weinstein.

Kali tartaricum acidum. Crystalli tartari. Tartarus depuratus.

$$KaO + 2\,\overline{T} + Aq. = 189{,}32.$$

Darstellung. Im 2ten Bd. S. 178 ist dieses Salz bereits rücksichtlich seines Vorkommens und seiner wesentlichsten Eigenschaften erwähnt worden, so dass hier nur noch seine Reinigung anzugeben ist, da es als Handelsartikel häufig weinsauren Kalk, Kupferoxyd, Gyps, Sand enthält, und erst von diesen Substanzen befreit zum Arzneigebrauch angewendet werden darf.

Man pulvert die Weinsteinkrystalle und digerirt sie sodann mit einer gleichen Gewichtsmenge gewässerter Salzsäure aus 1 Th. concentrirter Salzsäure und 10 Th. Wasser bestehend unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden lang, worauf man die Masse ruhig erkalten lässt, die klare Flüssigkeit abgiesst, den Rückstand aber in einen grossen Trichter gibt,

dessen Mündung mit einem lockeren Baumwollenbäuschchen versehen ist, und nun so lange mit Wasser auswäscht, bis das abfliessende nicht mehr auf salpetersaure Silbersolution reagirt.

Die Salzsäure nimmt das Kupfer und den weinsauren Kalk auf, ohne zersetzend auf den Weinstein selbst einzuwirken, und wird hierauf durchs Auswaschen wieder entfernt. Auf diese Weise gereinigter Weinstein wird zu allen übrigen Weinsteinpräparaten angewendet, wenn dieselben frei von den Beimengungen des Weinsteins erhalten werden sollen.

Prüfung. Eine wässrige Lösung des Salzes darf von Chlorbarium, Cyaneisenkalium, salpetersaurem Silber und Schwefelwasserstoffgas nicht verändert werden. Das erste Reagenz zeigt Schwefelsäure, das zweite durch eine blaue Färbung Eisen, durch eine braunrothe Kupfer, das dritte Chlor und das vierte überhaupt Metalle an. Enthält der Weinstein weinsauren Kalk, so hinterbleibt dieser beim Schütteln mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit als ein weisses in Wasser unlösliches, aber in Salzsäure lösliches Pulver, indem sich leichtlösliches weinsaures Ammoniak bildet.

17) Neutrales weinsaures Kali. Tartarisirter Weinstein.

Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus.

$$KaO + \overline{T} = 113{,}78.$$

Darstellung. S. 179. d. 2. Bds. ist dieses Salz bereits angeführt worden.

Man erhitzt in einem verzinnten Kessel oder in einer Porzellanschale 1 Theil gepulverten, gereinigten Weinstein mit 9 Theilen Wasser bis zum Sieden und trägt hierauf löffelweis unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen oder porzellanenen Spatel, so lange kohlensaures Kali in die Flüssigkeit, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Lösung weder auf Curcuma- noch auf Lakmuspapier verändernd einwirkt. Man lässt nun erkalten und stellt die Lösung mehrere Tage lang an einen kühlen Ort, damit sich der dabei befindliche weinsaure Kalk ablagern kann, giesst endlich die klare Flüssigkeit ab, filtrirt, verdampft dieselbe in einem blanken eisernen Kessel vorsichtig unter beständigem Umrühren, damit sie durch zu starke Erhitzung sich nicht zersetze und färbe, bis zur Trockene, und hebt das erhaltene weisse kleinkrystallinische Pulver in verschlossenen Gläsern auf.

Durch das kohlensaure Kali wird unter Kohlensäureentwickelung das eine freie Atom Weinsäure im sauren weinsauren Kali neutralisirt, so dass 1 At. Weinstein nach der Neutralisation zwei Atome neutrales weinsaures Kali liefert. Hat man durch Salzsäure gereinigten Weinstein angewendet, so bedarf es nicht des mehrtägigen Hinstellens der neutralisirten Flüssigkeit, da hier der weinsaure Kalk entfernt ist; ist dagegen der käufliche gereinigte Weinstein genommen worden, so muss der Absonderung des weinsauren Kalks nach der Neutralisation Ruhe gegönnt werden, bevor die Lösung zur Trockene abgedampft wird.

Eigenschaften. Es erscheint als ein Aggregat kleiner, durchs Umrühren beim Abdampfen zerstörter nadelförmiger Krystalle, besitzt

eine weisse Farbe, einen salzigen, etwas bitterlichen Geschmack, absorbirt an der Luft Feuchtigkeit und muss deshalb in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Es besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Weinsäure $= KaO + \overline{T}$.

Prüfung. Mit drei Theilen Wasser übergossen muss das Salz eine klare Lösung geben, die vollkommen neutral ist. Beim Erhitzen des Salzes in einem Platinlöffelchen bläht es sich auf, entzündet sich, stösst nach verbrannten Zucker riechende Dämpfe aus und hinterlässt ein mit Kohle verunreinigtes kohlensaures Kali. Wird der Rückstand in gewässerter Salpetersäure gelöst, so darf die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Silber, salpetersaurem Baryt und Kaliumeisencyanür keine Niederschläge und Färbungen erleiden, sonst enthält es schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Eisen oder Kupfer.

18) Weinsaures Ammoniakkali. Auflöslicher Ammoniakweinstein.

Kali tartaricum ammoniatum. Tartarus solubilis ammoniacalis.

$$(KaO + \overline{T}) + (NH_4\,O + \overline{T}) + Aq. = 215{,}31.$$

Darstellung. Man neutralisirt die freie Weinsäure im sauren weinsauren Kali mit Ammoniak, verdampft die geklärte Lösung vorsichtig zur Trockene und hebt das weisse klein krystallinische Salz in verschlossenen Gläsern auf. Zur Neutralisation wendet man entweder Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaures Ammoniak an. Im ersteren Falle trägt man solange durch Salzsäure gereinigten Weinstein in Aetzammoniakflüssigkeit, bis bei fortgesetztem Schütteln des Glases nichts mehr aufgenommen wird. Im andern Falle wird der Weinstein in einer Porzellanschaale mit seinem dreifachen Gewichte Wasser erhitzt und hierauf nach nnd nach unter beständigem Umrühren mit zerriebenem kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Lösung basisch reagirt.

Wenn Ammoniak zu saurem weinsaurem Kali kömmt, so wird das eine Atom der freien Weinsäure neutralisirt und ein Doppelsalz gebildet. Enthielt das Ammoniak Kohlensäure, so wird dieselbe dabei gasförmig abgeschieden. Ein Ueberschuss von Ammoniak verflüchtigt sich beim nachherigen Verdampfen der Lösung wieder und ist daher nicht nachtheilig. Das Abdampfen muss in gelinder Wärme und in einer Porzellanschale stattfinden. Sicherer geht man, wenn dasselbe im Wasserbade unternommen wird und wenn man das Gefäss, so wie sich eine Salzhaut zeigt, mit Papier bedeckt, in einen Trockenofen bei 30—40° C. Wärme stellt, oder wenn die concentrirte Lösung bedeckt an einem temporirten Orte der Ruhe überlassen wird, wo sich Krystslle bilden, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt und zwischen warmem Fliesspapier trocknet.

Eigenschaften. Es krystallisirt in vier- und sechsseitigen Säulchen, die sich an der Luft zersetzen, undurchsichtig werden und Ammoniak ausgeben, einen kühlend salzigen Geschmack besitzen, 2 Theile kaltes, 1 Theil heisses Wasser zur Auflösung bedürfen, beim Zusammen-

reiben mit Kalkhydrat Ammoniak ausgeben und auf Verunreinigungen wie das neutrale und saure weinsaure Kali geprüft werden. Der Ammoniakweinstein ist ein Doppelsalz, besteht aus 1 At. weinsaurem Kali, 1 At. weinsaurem Ammoniumoxyd und 1 At. Wasser und wird durch die Formel $(KaO + \overline{T}) + (NH_4 O + \overline{T}) + Aq.$ ausgedrückt.

19) Boraxweinstein. Tartarisirter Borax.

Kali tartaricum boraxatum. Tartarus boraxatus.

$$3\,(KaO + \overline{T}) + (NaO + \overline{T}) + 2\,(BO_3 + \overline{T}) + 3\,Aq.$$

Darstellung. Sie weicht rücksichtlich der quantitativen Mischungsverhältnisse der Ingredienzien nach verschiedenen Pharmacopöen ab. Nimmt man zur Bereitung 3 At. saures weinsaures Kali und 1 At. Borax, oder auf 3 Theile des ersteren 1 Th. des letzteren Salzes, so erlangt man ein Präparat, das so ziemlich der obigen Formel entspricht.

Man trägt in eine Auflösung von 1 Theile Borax in 12 Theilen Wasser, die in einer Porzellanschale erhitzt wird, allmälig 3 Theile durch Salzsäure gereinigten Weinstein, filtrirt nach erfolgter Auflösung die Flüssigkeit und verdampft sie hierauf in gelinder Wärme unter Umrühren bis zur Trockene, oder auch nur so weit, bis sie Fäden zieht und nicht mehr an den Händen klebt, worauf sie auf einer blanken Kupferplatte in Stängelchen geformt, auf Papier im Trockenofen vollends ausgetrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Das saure weinsaure Kali und das borsaure Natron werden bei ihrem Zusammentreffen in wässriger Lösung dergestalt zersetzt, dass 1 At. Weinsäure mit dem Natron des Boraxes 1 At. weinsaures Natron bildet, dabei vereiningen sich die beiden andern Atome der freien Weinsäure im Weinsteine mit den beiden Atomen Borsäure, wobei die Borsäure die Function einer Basis vertritt, zu weinsaurer Borsäure, die 3 At. Weinstein dadurch aber in neutrales weinsaures Kali verwandelt, bleiben beim Verdampfen mit den beiden neugebildeten Salzen gemischt, übrig, so dass das Ganze ein leichtlösliches Doppelsalz darstellt.

Eigenschaften. Der Boraxweinstein erscheint in Form von Stängelchen gelblich weiss, fein zerrieben aber und vollständig ausgetrocknet, als ein weisses Pulver von säuerlichsalzigem Geschmack, das sich in seinem gleichen Gewichte Wasser auflöst, an der Luft feucht wird und aus 3 At. neutralem weinsauren Kali, 2 At. weinsaurer Borsäure, 1 At. weinsaurem Natron und 3 At. Wasser zusammengesetzt ist.

Prüfung. Die Lösung reagirt sauer und darf von Schwefelwasserstoffgas nicht verändert werden. Durch Hinzufügung von Weinsäure wird saures weinsaures Kali abgeschieden, nicht aber durch Mineralsäuren.

20) Weinsaures Natronkali. Natronweinstein. Seignettsalz.

Kali tartaricum natronatum. Tartarus natronatus. Sal Seignette.

$$(KaO + \overline{T}) + (NaO + \overline{T}) + 8\ Aq. = 291{,}62.$$

Darstellung. Dieses Salz wurde schon im Jahre 1672 von einem Apotheker Seignette zu Rochelle dargestellt, ist ein Doppelsalz, aus 1 At. weinsaurem Kali, 1 At. weinsaurem Natron und 8 At. Krystallisationswasser bestehend, und wird wie das neutrale weinsaure Kali und das weinsaure Kaliammoniak bereitet, indem das eine freie Atom Weinsäure im sauren weinsauren Kali durch Natron gesättigt wird. Man löst zu diesem Behuf einen Theil kohlensaures Natron in 7 Theilen siedendem Wasser und trägt nun solange gereinigtes saures weinsaures Kali in diese Lösung bis dieselbe neutral reagirt, worauf man sie filtrirt, bis zum Krystallisationspuncte verdunstet und endlich erkalten lässt.

Die Sättigung erfolgt unter Aufbrausen, indem die Kohlensäure des kohlensauren Natrons durch die Weinsäure verdrängt wird. Wenn man käuflichen gereinigten Weinstein angewendet hat, so muss man die Flüssigkeit nach der Neutralisation zur Absonderung des weinsauren Kalks mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen lassen. Die Neutralisation kann in einem verzinnten Kessel vorgenommen werden.

Eigenschaften. Es krystallisirt in luftbeständigen, durchsichtigen 4, 6, 8 und 12seitigen Säulen und Prismen, besitzt einen milden, etwas bitterlichen, salzigen Geschmack, löst sich in $2^1/_2$ Theilen kaltem und schon in der Hälfte seines Gewichtes siedendem Wasser auf.

Prüfung. Die Form und klare Beschaffenheit der Krystalle spricht schon für die Reinheit des Salzes, dessen Auflösung mit den beim weinsauren Kali angeführten Reagenzien auf Verunreinigungen geprüft werden kann.

21) Weinsaures Antimonoxydkali. Brechweinstein.

Kali tartaricum stibiatum. Tartarus emeticus. Tartarus stibiatus.

$$(KaO + \overline{T}) + (Sb_2O_5 + \overline{T}) + 2\ Aq. = 350{,}56.$$

Darstellung. Ein Gemeng von 4 Theilen reinem Antimonoxyd und 5 Theilen durch Salzsäure gereinigtem Weinstein wird in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem flüssigen Brei angerührt und hierauf 4—5 Stunden unter bisweiliger Ergänzung des verdunstenden Wassers im Sieden erhalten, hierauf mit der 5fachen Menge Wasser vermischt, siedend heiss filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden werden die Krystalle gesondert, die Flüssigkeit zur Hälfte verdunstet und wieder zum Krystallisiren hingestellt und diese Operationen so lange wiederholt, bis endlich keine Krystalle mehr anschiessen. Die sämmtlichen Krystalle werden in der dreifachen Menge siedenden Wassers nochmals aufgelöst und so durchs Umkrystallisiren gereinigt.

Es wiederholt sich auch hier wieder die schon bei andern weinsauren Doppelsalzen gegebene Erläuterung des Processes. Durch das

Antimonoxyd wird nämlich die freie Weinsäure im sauren weinsauren Kali neutralisirt, so dass neben 1 At. neutralen weinsauren Kali 1 At. basisches weinsaures Antimonoxyd gebildet wird, welche Salze in chemischer Verbindung mit 2 At. Wasser herauskrystallisiren.

Eigenschaften. Der Brechweinstein krystallisirt in wasserhellen Octaëdern, die an der Luft verwittern und und undurchsichtig werden, $2^1/_2$ Theile siedendes, 15 Th. kaltes Wasser zur Auflösung erfordern, sauer reagiren, einen eckelhaften Geschmack besitzen und brechenerregend wirken.

Prüfung. Die Reinheit der Krystalle und ihre vollkommene Lösung in 15 Theilen Wasser deuten schon auf ihre normale Beschaffenheit; auch darf eine mit Weinsäure versetzte Lösung derselben von salpelersaurem Silber und salpetersaurem Baryt nicht getrübt werden.

22) Weinsaures Eisenoxyduloxydkali. Eisenweinstein. Stahlkugeln.

Kali ferrico-tartaricum. Tartarus ferratus. Globuli tartari martiati.

a) $4\ (KaO + \overline{T}) + (FeO + \overline{T}) + (3\ Fe_2O_3 + \overline{T})$.

b) $(KaO + \overline{T}) + x\ (FeO + \overline{T}) + x\ (Fe_2O_3 + \overline{T})$.

Darstellung. Ueber die chemische Beschaffenheit des Eisenweinsteins hat man erst in neuern Zeiten genauere Einsichten gewonnen und demnach mag die Constitution, je nach der Art der Darstellung, verschieden ausfallen. Man hält zwei Präparate in den Officinen, das eine zum innerlichen Gebrauche, das andere zu Bädern bestimmt, vorräthig, die auch zufolge ihrer Bereitung in ihrer Zusammensetzung abweichen müssen.

a) Die oben sub a) angeführte Formel drückt die Constitution des zum innerlichen Gebrauche bestimmten Präparates aus, das man bekömmt, wenn man frisch gefälltes, noch feuchtes Eisenoxydhydrat, mit saurem weinsauren Kali kocht, die Lösung vom noch vorhandenen überschüssigen Eisenoxydhydrate abfiltrirt und in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft. Man löst die Masse hierauf nochmals in Wasser, bringt sie wieder zur Trockne und hebt sie in gut verschlossenen Gläsern auf.

Bei der Einwirkung der freien Weinsäure im sauren weinsauren Kali auf das Eisenoxydhydrat wird ein Theil desselben partiell desoxydirt und in Eisenoxydul verwandelt, das sich mit Weinsäure verbindet, während nebenbei noch weinsaures Eisenoxyd entsteht. Beide Eisensalze bleiben mit dem neutralen weinsauren Kali gemengt und stellen nach dem Abdampfen das verlangte Präparat dar. Zur Erklärung der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzung des Präparates muss man 4 Atome Weinstein und 4 Atome Eisenoxyd aufeinander reagiren lassen. Ein Atom Eisenoxyd wird dabei in Eisenoxydul verwandelt und durch 1 At. Weinsäure neutralisirt, während die noch vorhandenen 3 At. der freien Weinsäure, 3 At. Eisenoxyd aufnehmen, so dass dadurch

in der Lösung 4 At. neutrales weinsaures Kali, 1 At. weinsaures Eisenoxydul und 3. At. weinsaures Eisenoxyd entstehen.

b) Die zweite Formel ist noch unsicherer, und bezeichnet ein Präparat, das noch die im rohen Weinstein befindlichen fremden Substanzen enthält, wenn nicht gereinigter Weinstein dazu genommen worden war.

Ein Theil Eisenfeile und 6 Th. Weinstein werden mit Wasser in einem eisernen Kessel zu einem flüssigen Brei angerieben, und hierauf so lange mässig erhitzt (unter Ergänzung des verdunstenden Wassers), bis die Masse eine schwarze Farbe angenommen hat und wenig oder kein metallisches Eisen mehr enthält, worauf man dieselbe so weit eindickt, dass sich Kugeln zwischen den Händen daraus formen lassen, die man von einem bestimmten Gewichte anfertigt, und mit etwas Oel bestrichen aufhebt.

Bei der Digestion von metallischem Eisen mit Weinstein wird Wasser zerlegt; das Eisen oxydirt sich durch den Sauerstoff des Wassers zu Eisenoxydul und Eisenoxyd, die beide mit der Weinsäure zusammen treten, während der Wasserstoff gasförmig entweicht und durch ein Aufblähen der Masse sich kund gibt.

Eigenschaften. Das nach a) bereitete Präparat erscheint als ein grünlich braunes Pulver, das an der Luft feucht wird und deshalb in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss. Im Wasser löst es sich vollständig auf und reagirt sauer.

Die nach b) bereiteten Stahlkugeln besitzen eine schwarze Farbe, lösen sich nur bis zu $^2/_3$ in Wasser auf, werden an der Luft weniger feucht, und nehmen endlich eine braune Farbe, von Eisenoxyd herrührend, an. Die ursprünglich schwarze Farbe derselben kömmt von gerbsauren Eisenoxyde her, das sich bei Anwendung von rohem Weinstein bildet.

B. Natriumhaltige Präparate.

Sie werden in geringerer Anzahl als die Kalipräparate angewendet. Die Darstellung der meisten weicht nur wenig von der Darstellung ähnlicher Kalipräparate ab, so dass die dort gegebenen Erläuterungen auch hier grösstentheils passend sind. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Natronsalze von den Kalisalzen dadurch, dass erstere viel Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern, die Kalisalze dagegen häufig ganz wasserfrei auftreten, an der Luft Wasser aufnehmen und feucht werden. Letztere geben ferner mit Platinchlorid einen gelben, schwer löslichen Niederschlag (Platinchloridkalium), mit überschüssiger Weinsäure aber ein klein krystallinisches Präcipitat, (Weinstein), die Natronsalze werden jedoch durch die genannten Reagenzien nicht getrübt.

I) Natronhydrat. Aetznatron.

Natrium oxydatum hydratum. Natron causticum.

$$NaO + Aq. = 40,33.$$

Die Darstellung, Eigenschaften und Prüfung verhalten sich ganz den beim Aetzkali angegebenen gleich. Eine Aetznatronlösung von 1,5

spec. G. enthält 30,8 p. C. Natronhydrat. Bei 2,0 sp. G. enthält sie aber 77,8 p. C.

2) Chlornatrium. Natriumchlorid. Kochsalz.

Natrium chloratum. Natrum muriaticum. Sal culinare.

$$Na + Cl = 58,78.$$

Darstellung. Das Chlornatrium findet sich in unerschöpflichen Massen in der Natur, theils in fester Gestalt, als Steinsalz Sal gemmae am Fusse der Karpathen, zu Wieliczka, zu Ilezk am Ural u. a. O., und in den Salzseen der Kirgisensteppen, so wie im gelösten Zustande im Meerwasser und in den Salzquellen, (Salzsoolen).

Zu pharmaceutischen Zwecken wird es von einem gewöhnlich vorkommenden Gehalte an Chlormagnesium und Chlorcalcium, der das Feuchtwerdeu des Kochsalzes an der Luft bedingt, dadurch befreit, dass man einer Kochsalzlösung etwas kohlensaures Natron zusetzt, wodurch die genannten Salze zersetzt werden, indem sich kohlensaurer Kalk und kohlensaure Talkerde präcipitiren. Sollte die Lösung basisch reagiren von etwas zuviel angewendetem kohlensauren Natron, so stumpft man sie wieder durch Salzsäure bis zur Neutralisation ab, verdampft sie nach dem Filtriren in einer Porzellanschale bis zur Krystallbildung, schöpft die sich abscheidenden Krystalle auf ein leinenes Colatorium und trocknet sie.

Da das Kochsalz in heissem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem ist, denn 100 Th. siedendes Wasser lösen 35 Theile, kaltes Wasser aber nur 34 Theile Kochsalz auf, so kann man das Auflösen bei gewöhnlicher Temperatur in einem irdenen Geschirre vornehmen. Das erhaltene Salz wird als gereinigtes Kochsalz Natrium chloratum depuratum aufbewahrt.

Eigenschaften. Es krystallisirt in Würfeln und hohlen vierseitigen Pyramiden, ist luftbeständig, enthält kein Krystallwasser, verknistert beim Erhitzen, von dem Zerspringen der Krystalle herrührend, die durch das mechanisch eingeschlossene und dabei sich plötzlich in Wasserdampf verwandelnde Wasser zerrissen werden und besteht aus 1 At. Natrium und 1 At. Chlor = Cl + Na.

Prüfung. Es muss farblos sein, sich vollständig in 3 Theilen Wasser auflösen, an der Luft trocken bleiben und darf durch kohlensaures Natron, Chlorbarium, Kaliumeisencyanür und oxalsaures Ammoniak in seiner Lösung nicht verändert werden.

Gyps und Sand, die das käufliche gewöhnlich enthält, bleiben beim Auflösen schon zurück, ersterer aber wird in der Lösung durch Chlorbarium und oxalsaures Ammoniak erkannt. Das Feuchtwerden an der Luft deutet auf Chlorcalcium und Chlormagnesium hin; durch Kaliumeisencyanür wird ein Eisengehalt angezeigt.

3) Kohlensaures Natron. Mineralalkali.

Natrum carbonicum. Natrum subcarbonicum. Alkali minerale.

$$NaO + CO_2 + 10\ Aq. = 143,54.$$

Darstellung. Die Gewinnung des kohlensauren Natrons wird

fabrikmässig betrieben und nur die Reinigung desselben in den Apotheken unternommen. Es wird im Grossen entweder aus der Asche verschiedener Halophyten, die an den Meeresufern und in den Salzsteppen wachsen bereitet, indem man sie verbrennt, die rohe Asche unter dem Namen Soda in zusammengesinterten und geschmolzenen Klumpen in den Handel bringt und durch Auflösen und Krystallisiren das kohlensaure Natron daraus abscheidet; oder auch aus schwefelsaurem Natron, das man mit kohlensaurem Kalk und Kohle glüht, hierauf mit Wasser auslaugt, die Lösung wieder zur Trockne bringt und sodann mit Sägespänen gemengt in einem Reverberirofen glüht, worauf man die geglühte Masse nochmals in Wasser löst und zur Krytallisation befördert.

Beim ersten Glühen des Gemengs von kohlensaurem Kalk, schwefelsaurem Natron und Kohle, wird neben Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und Aetznatron, vorzüglich kohlensaures Natron gebildet. Diese Verbindungen werden der geglühten Masse durch Wasser entzogen. Wird nun die zur Trockne gebrachte Lösung nochmals unter einem Zuschlage von Sägespänen geglüht, so wird das Schwefelnatrium und Schwefelcalcium noch zersetzt. Diese Salze verwandeln sich in kohlensaures Natron und in kohlensauren Kalk, das vorhandene Aetznatron empfängt noch Kohlensäure durch die verbrennenden Sägespäne und man bekömmt beim Auslaugen der Masse nachher ein kohlensaures Natron, das nur noch etwas schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthält und so in den Handel gebracht wird.

Von diesen Beimengungen lässt sich das im Handel vorkommende kohlensaure Natron dadurch trennen, dass man es nochmals in der anderthalbfachen Menge seines Gewichtes siedenden Wassers auflöst, die Auflösung siedend heiss filtrirt und hierauf in irdenen Schaalen krystallisiren lässt, wo die fremden Salze in der Mutterlauge zurückbleiben.

Ein chemisch reines kohlensaures Natron kann man erhalten, wenn eine Bleizuckerlösung durch eine Lösung von gewöhnlichem kohlensauren Natron zersetzt wird. Es bildet sich hier essigsaures Natron, das gelöst bleibt und kohlensaures Bleioxyd, das zu Boden fällt. Mit diesem wird auch abgeschieden und zersetzt etwa vorhandenes schwefelsaures Natron, Chlornatrium und Schwefelnatrium. Wird das erhaltene essigsaure Natron zur Trockne gebracht und geglüht, so verwandelt es sich in kohlensaures Natron und kann durchs Auflösen und Filtriren von beigemengter Kohle gesondert und durchs Verdampfen endlich in Krystallen erhalten werden.

Eigenschaften. Es krystallisirt in wasserhellen schiefen rhombischen Säulen, die sich in zwei Theilen kaltem Wasser auflösen, von heissem Wasser aber nicht ganz ihr gleiches Gewicht nöthig haben und 10 At. Krystallisationswasser enthalten. An der Luft verwittert es und zerfällt in ein weisses mehlartiges Pulver. Nach Wittstein hat es dabei 7 At. Krystallwasser verloren und enthält also nur noch 3 At. Bei 40° C. verliert es das übrige Wasser bis auf 1 At.; das kohlensaure Natron bindet übrigens verschiedene Quantitäten Wasser. So soll sich ein Salz abscheiden, das 8 At. Wasser enthält, wenn man eine concentrirte Lösung bei warmer Witterung erkalten lässt.

Prüfung. Die wässrige Lösung darf Bleizuckerlösung nicht schwär-

zen, sonst enthält es Schwefelnatrium, das denn gewöhnlich von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron begleitet wird. Eine mit Salpetersäure neutralisirte Lösung darf von salpetersaurem Silber und Baryt nicht getrübt werden, sonst enthält sie Schwefelsäure und Chlor.

4) Doppelt oder Zweifach kohlensaures Natron. Saures kohlensaures Natron.

Natrum bicarbonicum. Natrum carbonicum acidulum.

$$NaO + 2\ CO_2 + Aq. = 84{,}56.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Salzes wird wie die des doppelt kohlensauren Kalis vorgenommen. Statt der Auflösung kann man schon das an der Luft zerfallene noch 3 At. Wasser enthaltende kohlensaure Natron anwenden und unmittelbar in dasselbe kohlensaures Gas einströmen lassen, wobei man eine weite Gasleitungsröhre anwendet und ihre Mündung mit Leinwand verbindet, damit sie nicht durch das Salzpulver verstopft werde. Nach Mohr wendet man zweckmässig einen Blechcylinder an, den man mit zerfallenem kohlensauren Natron anfüllt und hierauf Kohlensäure in denselben leitet. An dem einen Ende ist derselbe mit einem durchbohrten Korke versehen, um mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate in Verbindung gesetzt zu werden, am andern Ende ist er lose verschlossen. Die Kohlensäure wird hiebei rasch verdichtet, was sich durch Temperaturerhöhung an den Stellen des Cylinders kund gibt, wo die Absorbtion stattfindet, und es schreitet diese Verdichtung allmälig von einem bis zum andern Ende des Cylinders fort.

Eigenschaften. Im Handel erscheint es gewöhnlich als mehliges Pulver oder in rindenartigen Krystallen, doch krystallisirt es in geschobenen vierseitigen Tafeln, die einen milden alkalischen Geschmack besitzen und 13 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen. Diese seine Schwerlöslichkeit erleichtert die Herstellung desselben im chemischreinen Zustande, denn wenn es schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthalten sollte, so lassen sich diese Salze leicht durchs Auswaschen mit kaltem Wasser wegen ihrer Leichtlöslichkeit vom doppelt kohlensauren Salze trennen. In siedendem Wasser entlässt es einen Theil seiner Kohlensäure und zerfällt in anderthalb kohlensaures Natron, in ein Salz, das man auch in Aegypten, in Columbien, Armenien u. a. Orten gewöhnlich in der Nähe von Salzseeen antrifft. Das reine doppelt kohlensaure Natron besteht aus: 1 At. Natron, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Krystallisationswasser.

5) Schwefelsaures Natron. Glaubersalz.

Natrum sulphuricum. Sal mirabile Glauberi.

$$NaO + SO_3 + 10\ Aq. = 161{,}55.$$

Gewinnung. Das schwefelsaure Natron wird so häufig als Nebenproduct gewonnen, namentlich bei der Darstellung der Salzsäure aus dem Kochsalze durch Schwefelsäure und bei der Gewinnung des Koch-

salzes aus den Salzsoolen, dass man es absichtlich aus seinen Bestandtheilen wohl niemals herstellt. In den Karduanschen Seen, einigen 20 Seen der Wolgasteppe, fand ich es in Verbindung mit schwefelsaurer Talkerde (SO_3 NaO + SO_3 MgO + 4 Aq.) in unerschöpflichen Massen als feste Ablagerung, so dass Millionen Centner von beiden Salzen gewonnen werden könnten. In den pharmaceutischen Laboratorien reinigt man nur das käufliche Salz durchs Auflösen und Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Es erscheint in wasserhellen rhomboidischen Säulen, die einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack besitzen und 10 At. Krystallwasser enthalten, das sie aber an der Luft entlassen und in ein weisses mehliges Pulver zerfallen. Sie sind besonders leichtlöslich in Wasser von 50,4° C. Bei dieser Temperatur erfordern sie nur 0,38 Wasser, was bei der Reinigung derselben mittelst Krystallisation besonders zu beachten ist. Bei 0° C. erfordern die Krystalle 8,2, bei 18° C 2,1. bei 25° C. 1, bei 32° C. 0,37, bei 33° C. 0,31, und bei 50,4° C. 0,38 Th. Wasser. Es wurde schon 1658 von Glauber entdeckt und darum auch früher Glaubers-Salz, Sal mirabile Glauberi genannt.

Prüfung. Es muss trocken und vollkommen neutral seyn. Mit Schwefelwasserstoffwasser, schwefelsaurem Silberoxyd, kohlensaurem Natron und Kaliumeisencyanür geprüft, darf es keine Trübung oder Färbung erleiden.

6) Phosphorsaures Natron.

Natrum phosphoricum.

$$2\ NaO + PO_5 + 25\ Aq. = 359,3.$$

Darstellung. Man neutralisirt kohlensaures Natron mit gewässerter Phosphorsäure, erhitzt die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden, filtrirt und lässt erkalten, wo das phosphorsaure Natron in wasserhellen, grosen, schiefen rhombischen Säulen anschiesst.

Die Phosphorsäure zersetzt hiebei das kohlensaure Natron, dessen Säure sich verflüchtigt. Zur vollständigen Verjagung derselben muss die Flüssigkeit erhitzt und wenn sie neutral geworden, mit etwas Natron noch versetzt werden, damit sie schwach basisch reagire. Man hat nicht nöthig eine chemisch-reine aus Phosphor bereitete Phosphorsäure anzuwenden, sondern kann die aus den Knochen abgeschiedene, noch sauren phosphorsauren Kalk enthaltende anwenden, sobald sie frei von Schwefelsäure ist, da der gelöste saure phosphorsaure Kalk sich bei der Neutralisation als drittel phosphorsaurer Kalk abscheidet.

Eigenschaften. Das Salz besitzt einen schwach kühlend-salzigen Geschmack, reagirt schwach basisch, löst sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen siedendem Wasser, und verwittert an der Luft, einen Theil seines Krystallwassers entlassend. Bei 300° C. entweichen 24 At. Wasser, beim Rothglühen aber erst das letzte Atom. Das eine erst beim Glühen entweichende Atom Wasser vertritt im Salze die Stelle einer Basis, so dass die Formel für das Salz eigentlich durch 2 NaO + Aq. + PO_5 + 24 Aq. ausgedrückt werden muss. Wenn man eine heisse Lösung des Salzes bei 33° C. verdunsten lässt, so bilden sich Krystalle,

welche an der Luft nicht verwittern und nur 15 At. Wasser enthalten, also durch die Formel $2\,NaO + Aq. + PO_5 + 14\,Aq.$ auszudrücken sind.

Prüfung. Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeisencyanür dürfen keine Färbung in der Auflösung des Salzes bewirken. Durch salpetersaures Silber entsteht ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, durch salpetersauren Baryt aber ein weisser von phosphorsauren Baryt. Beide Niederschläge müssen sich in Salpetersäure vollkommen auflösen.

7) Borsaures Natron. Borax.

Natrum boracicum. Borax.

$$NaO + BO_6 + 10\,Aq. = 191{,}30.$$

Gewinnung. In mehreren Seen Asiens, besonders in Thibet, wird dieses Salz schon fertig gebildet angetroffen und im Sommer, wo das Wasser verdunstet und das Salz auf dem Boden und am Rande der Seen sich krystallinisch abscheidet, gewonnen. Es gelangte früher nach Venedig unter dem arabischen Namen Borax oder unter dem Indischen Tinkal, wurde daselbst von einer anklebenden thonigen Erde durchs Auflösen in Kalkwasser und Krystallisiren gereinigt und dann als venetianischer Borax, Borax veneta, verkauft. In Frankreich und Italien bereitet man dasselbe durch Neutralisation der natürlichen, besonders im Toskanischen vorkommenden vulkanischen Borsäure mit kohlensaurem Natron.

Eigenschaften. Der Borax krystallisirt in grossen 6 und 8 seitigen rectangulären Säulen, löst sich in 2 Theilen heissem und 12 Theilen kaltem Wasser auf, verwittert an der Luft an der Oberfläche, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, gibt sein Krystallwasser ab und bildet eine weisse lockere Masse, die man in den Apotheken gebrannter Borax, Borax usta, nennt. Wird das Erhitzen fortgesetzt und die Temperatur gesteigert, so schmilzt die lockere Masse wieder zu einer zähen Flüssigkeit und erstarrt nach dem Erkalten zu einem durchsichtigen, wasserhellen, spröden Glase. Das krystallisirte borsaure Natron reagirt schwach alkalisch, obgleich es, genau genommen, eigentlich ein basisches Salz ist. Es besteht aus 1 At. Natron 1 At. Borsäure und 10 At. Krystallwasser $= NaO + BO_6 + 10\,Aq.$

Prüfung. Die Auflösung des Salzes darf durch Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeisencyanür nicht gefärbt werden.

8) Essigsaures Natron. Blättrige krystallisirbare Weinsteinsäure.

Natrum aceticum. Terra foliata tartari crystallisabilis.

$$NaO + \overline{A} + 6\,Aq. = 136{,}88.$$

Darstellung. Es wird auf die beim essigsauren Kali angegebene Weise bereitet, nur wendet man hier kohlensaures Natron an, verdampft die reine Lösung bis zum Krystallisationspuncte und stellt sie an einen

kühlen Ort zum Krystallisiren. Die Krystalle werden, nachdem die Lösung mehrere Tage gestanden hat, herausgenommen, auf Fliesspapier in gelinder Wärme getrocknet und in verschlossenen Gläsern aufgehoben.

Eigenschaften. Das essigsaure Natron bildet farblose, schiefe rhombische Säulen, die in trockener Luft verwittern, in Wasser und in Weingeist löslich sind, von ersterem 4, von letzterem 5 Theile erfordern, und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure essigsaure Dämpfe entwickeln. Es besteht aus 1 At. Natron, 1 At. Essigsäure und 6 At. Krystallwasser $= NaO + \bar{A} + 6$ Aq.

Prüfung. Sie wird in der beim essigsauren Kali mitgetheilten Weise ausgeführt.

9) Margarinsaures und elainsaures Natron. Medicinische Seife.

Natron margarinicum et elainicum. Sapo medicatus.

$$2\,(NaO + 2\,\bar{E}) + (NaO + \bar{M}) + 3 \text{ Glycyloxydhydrat.}$$

Darstellung. Es werden 5 Theile Olivenöl mit 1 Th. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. solange in einer Porzellanschale über gelindem Feuer unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel erhitzt, bis das Oel vollständig gelöst ist und das Ganze eine homogene Masse bildet, worauf man die Masse in Papierkapseln ausgiesst, bei 30—36° C. vollends austrocknet, in Stücken zerschneidet und aufhebt. Es erfolgt die Seifenbildung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Mischung unter öfterem Umrühren 10—12 Tage stehen lässt, doch absorbirt hier die Natronlauge etwas Kohlensäure und man muss beim Verdampfen der Masse wieder eine kleine Portion Lauge hinzufügen.

Das Olivenöl besteht aus 2 Salzen, aus 1 At. margarinsaurem und 2 At. elainsaurem Glyceryloxyde, die durch die Natronlauge dergestalt zerlegt werden, dass sich 1 At. margarinsaures und 2 At. elainsaures Natron bilden, während sich 3 At. Glycyloxyd abscheiden, durch Wasser in Glycyloxydhydrat verwandelt werden, und so jenen genannten neugebildeten Salzen in der Seife beigemischt bleiben (S. 2. Bd. S. 150 u. 188).

Wenn man das Glycyloxydhydrat von der Seife trennen und eben so das etwa dabei befindliche freie Natron abscheiden will, um ein vollkommen neutrales Doppelsalz aus elain- und margarinsaurem Natron zu bekommen, wie es zum innerlichen Gebrauche wohl am zweckmässigsten angewendet werden möchte, so muss man, wenn die Zersetzung des Oeles durch die Natronlauge erfolgt ist und sich der sogenannte Seifenleim, eine homogene schleimig dickliche Masse, gebildet hat, so viel gereinigtes Kochsalz hinzufügen, bis die Seife gerinnt, worauf man das Ganze erkalten lässt. Die Seife findet sich dann als feste Masse auf der Kochsalzlösung, und letztere enthält das überschüssige Alkali und das Glycyloxydhydrat gelöst.

Eigenschaften. Eine gut bereitete Seife erscheint weiss, fest, von einem nicht unangenehmen Seifengeruche und besitzt einen schwach

alkalischen, ekelhaften Geschmack. Sie löst sich in Wasser und Weingeist auf und bleibt an der Luft unverändert.

Wenn sie kein freies, ätzendes oder kohlensaures Natron enthält, so ist sie zu betrachten als ein Doppelsalz von 2 At. elainsaurem Natron mit 1 Atom margarinsaurem Natron und 3 At. Glycyoloxydhydrat.

Prüfung. Sie muss vollkommen austrocknen und sich pulvern lassen. Beim Auflösen in Alkohol darf kein Rückstand hinterbleiben, der sich als kohlensaures Natron bei weiterer Untersuchung zu erkennen gibt. In ihrer wässrigen Lösung dürfen sich keine Oeltröpfchen zeigen. An die Luft gelegt, darf sie nicht mit einem weissen Pulver beschlagen. Sie unterscheidet sich von der sogenannten spanischen Seife, Sapo hispanicus, unter welchem Namen eine Seife in den Handel gebracht wird, die man in Spanien, Italien und Frankreich fabrikmässig anfertigt, wozu man aber eine sehr geringe Sorte Olivenöl anwendet, dadurch, dass letztere einen unangenehmen ranzigen Geruch und eine schmutzige Farbe besitzt.

C. Ammoniumhaltige Präparate.

1) Ammoniumoxydflüssigkeit. Ammoniakflüssigkeit. Aetzammoniakflüssigkeit. Kaustischer Salmiakgeist.

Solutio Ammonii oxydati. Liquor ammonii. Liquor ammonii caustici. Spiritus salis ammoniaci causticus.

$$NH_3 + x\ Aq.$$

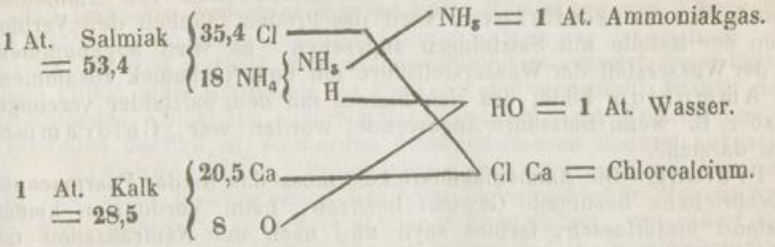
Darstellung. Gleiche Theile gepulverter Salmiak und Aetzkalk, der zuvor mit Wasser gelöscht und in Kalkhydrat verwandelt worden ist, werden gemischt und in einen gusseisernen Kolben gebracht, so dass derselbe zu $^3/_4$ Theilen damit angefüllt ist. Nachdem der Deckel auflutirt und sein Tubulus mit einem Korkstöpsel, in welchem eine zweischenkliche Röhre, unter dem Korke einige Linien weit hervorragend, versehen worden ist, wird der zweite Schenkel der Röhre in der Mündung einer dreihalsigen Flasche befestigt, und diese sodann ebenfalls wieder durch eine zweischenkliche Röhre mit einer zweiten Flasche in Verbindung gesetzt, in der sich 1 Theil destillirtes Wasser befindet, und in welches die Röhre, bis zum Boden der Flasche gehend, mündet. Der Kolben wird nun so lange mässig erhitzt, bis in dem Wasser keine Gasentwickelung mehr wahrgenommen wird, worauf man die Destillation unterbricht und die Flüssigkeit aufhebt.

Wenn man die Flasche mit dem vorgeschlagenen Wasser durch Eis oder einen Strom von kaltem Wasser stets kalt erhält, so ist die Destillation in wenigen Stunden beendigt. Die Röhre im Tubulus des eisernen Kolbens wird durch etwas Bolus und Mehlkleister befestigt, mit Kälberblase umwickelt und diese wieder mit dem genannten Kitte bedeckt. Die 3halsige Flasche, in deren einem Halse der Schenkel der Glasröhre durch einen Kork befestigt ist, enthält in der mittleren Mündung eine an beiden Enden offene Glasröhre, ebenfalls durch einen Kork hindurchgehend und bis auf den Boden der Flasche reichend, der etwa 1 Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist. Sie dient als Sicherheitsröhre und diese

Flasche selbst zur Aufnahme von etwa mit mechanisch aus dem Kolben übergerissen werdender Theilchen der Masse. Die Verbindungsröhren sind von Glas und werden zweckmässig durch Kautschuckröhrchen in der Mitte ihres horizontal liegenden Theiles verbunden.

Anfangs steigen Luftblasen aus dem Wasser der zweiten Flasche in die Höhe, die deshalb nicht verschlossen werden darf, später vermindert sich das Volumen der Gasblasen und endlich werden sie sämmtlich vom Wasser absorbirt, sobald dasselbe gehörig kalt erhalten wird.

Wenn Kalk und Salmiak mitsammen erhitzt werden, so wird Chlorcalcium, Ammoniakgas und Wasser gebildet, ersteres bleibt im Gefässe zurück, das Ammoniakgas aber entweicht gasförmig und wird vom Wasser absorbirt. Wenn man einen chemisch-reinen Kalk anwendete, so würde zur Zersetzung von 1 At. Salmiak 1 At. Kalk hinreichen, von gewöhnlichem Kalke aber muss man mehr nehmen, auch erfolgt die Zersetzung des Salmiaks leichter, wenn der Kalk in Kalkhydrat verwandelt worden ist, wodurch er feiner zertheilt in genauere Berührung mit dem gepulverten Salmiak tritt.



Eigenschaften. Das Ammoniak ist in seinem isolirten Zustande gasförmig, hat aber eine solche Affinität zum Wasser, dass letzteres das 670fache seines Volumens bei 10°C., oder ohngefähr die Hälfte seines Gewichtes absorbiren kann. Das Gas ist farblos, von einem stechenden Geruch, von ätzendem scharf alkalischen Geschmack und wirkt eingeathmet tödtlich. Die Ammoniakflüssigkeit ist ebenfalls farblos, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases und je nach ihrem Gehalte an Ammoniak, ein geringeres oder grösseres spec. Gewicht. Sie ist stets leichter als Wasser, wegen des geringen spec. Gew. des Ammoniakgases, das nur 0,5893 beträgt. Bei ihrem möglichst grössten Gehalte an Ammoniakgas besitzt sie ein sp. Gew. von 0,85. Die officinelle Ammoniakflüssigkeit hat ein spec. Gew. von 0,96, enthält gegen 9 Proc. Ammoniak, könnte als eine Verbindung von 1 At. Ammoniak und 16 At. Wasser betrachtet werden, röthet die Haut und bildet mit fetten Oelen Linimente. An der Luft verflüchtigt sich das Ammoniak, weshalb sie stets in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss. Die nachstehende Tabelle gibt den Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeiten von verschiedenen spec. Gew. an.

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
0,875	32,30	0,909	23,85	0,945	13,25	0,977	5,50
0,886	29,25	0,917	21,20	0,956	10,60	0,983	3,98
0,891	27,94	0,927	18,55	0,966	7,95	0,989	2,65
0,900	26,50	0,936	15,90	0,972	6,63	0,995	1,33

Wenn Ammoniakflüssigkeit mit einer Sauerstoffsäure neutralisirt wird, so kann das gebildete Salz betrachtet werden, entweder als eine Verbindung von 1 At. Ammoniak, 1 At. der Sauerstoffsäure und 1 At. Wasser, oder auch als eine Verbindung von 1 At. Ammoniumoxyd und 1 At. der Sauerstoffsäure. Beim Zusammentreffen von Ammoniak mit einer Wasserstoffsäure, wird das Product ähnlich den Verbindungen der Metalle mit Salzbildern angesehen, es wird angenommen, dass der Wasserstoff der Wasserstoffsäure mit dem Ammoniak zusammentrete, Ammonium bilde, das sich hierauf mit dem Salzbilder vereinige, und so z. B. wenn Salzsäure angewendet worden war, Chlorammonium darstelle.

Prüfung. Die Ammoniakflüssigkeit muss das in der Pharmacopöe vorgeschriebene bestimmte Gewicht besitzen, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, farblos seyn und nach der Neutralisation mit Salpetersäure von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt werden.

2) Chlorammonium. Salmiak.

Ammonium chloratum. Sal ammoniacum.

$$NH_4 + Cl = 53,56.$$

Darstellung. Der Salmiak scheint schon in den frühesten Zeiten benutzt worden zu seyn, obgleich die Erkennung seiner chemischen Constitution der neuern Zeit angehört, und hat seinen Namen wahrscheinlich von dem Tempel des Jupiter Ammon, in dessen Nähe er natürlich vorkömmt.

Er wird fabrikmässig bereitet und in den Apotheken zum Arzneigebrauche umgereinigt. In Aegypten bereitete man ihn durch Erhitzung des Russes von Kameelmist und brachte ihn, besonders früher, unter dem Namen ägyptischer Salmiak in grossen, 1 Fuss im Durchmesser haltenden und 2—4 Zoll dicken, convex-concaven, runden, festen Kuchen in den Handel. Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts bereiteten die Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig aus gefaultem Harne Salmiak. Er wurde daselbst durch Krystallisation hergestellt, die Kry-

stalle wurden in Zuckerhut ähnliche Formen gepresst, und man nannte bis auf die neueste Zeit den in dieser Form im Handel erscheinenden Salmiak, Braunschweiger Salmiak. Jetzt wird dieses Salz an verschiedenen Orten Deutschlands, z. B. bei Lüttich, bei Wien u. a. O. bereitet und dazu entweder gefaulter Harn, oder empyreumatisch-kohlensaures Ammoniak, das man durch trockne Destillation von Knochen und andern thierischen Abfällen in eisernen, cylinderförmigen Retorten gewinnt, angewendet.

Beim Faulen des Harnes wird besonders der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak verwandelt, das man abdestillirt und hierauf entweder direct mit Salzsäure neutralisirt, abdampft und krystallisirt oder sublimirt, oder man zersetzt auch dasselbe durch Eisenvitriol oder Gyps, bildet so unter Abscheidung von Eisenoxydul oder von kohlensaurem Kalke, schwefelsaures Ammoniak und zersetzt dasselbe wieder durch Kochsalz, wo schwefelsaures Natron und Chlorammonium gebildet werden und trennt endlich beide Salze durch Krystallisation, oder durch Sublimation von einander. Auf gleiche Weise wird auch das durch Destillation thierischer Substanzen gewonnene Ammoniak behandelt.

Reinigung. Der käufliche Salmiak wird in seinem anderthalbfachen Gewichte destillirten Wassers unter Mitwirkung von Wärme in einer Porzellanschale gelöst, und die Lösung sodann, so lange noch ein Niederschlag sich einstellt, mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, heiss filtrirt und das Filtrat unter Umrühren bis zur Trockene verdampft. Enthält derselbe Russtheile, Chloreisen, oder Chlormagnesium oder Chlorcalcium, was bisweilen der Fall ist, so werden diese Substanzen dadurch abgeschieden.

Eigenschaften. Er ist farblos, erscheint im käuflichen Zustande in den oben beschriebenen Gestalten, gereinigt aber als ein Aggregat kleiner, spissiger, Federbart ähnlicher Kryställchen, von scharf salzigem Geschmack, die sich in $2^3/_4$ Theilen kaltem und ihrem gleichem Gewichte kochendem Wasser auflösen, und beim Erhitzen im Platinlöffel sich vollständig verflüchtigen.

Prüfung. Sie ist bereits in den angeführten Eigenschaften angedeutet worden. Eine Lösung des Salmiaks darf überdies durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefärbt werden und mit Chlorbariumlösung versetzt, kein weisses Präcipitat geben, sonst ist derselbe metall- und schwefelsäurehaltig.

3) Eisenchlorid - Chlorammonium. Eisensalmiak.

Ammonium chloratum ferratum. Ammonium muriaticum martiatum.

$$NH_4\,Cl + x\,Fe_2\,Cl_3.$$

Darstellung. Chlorammonium und Eisenchlorid scheinen sich nicht in bestimmten, festen Verhältnissen mit einander verbinden zu können, wie aus den verschiedenen quantitativen Mischungsverhältnissen des in verschiedenen Krystallisationsacten gewonnenen Präparates hervorgeht, auch weichen selbst die Pharmacopöen in ihren Vorschriften zu diesem Präparate von einander ab. Soll deshalb ein Präparat von stets

gleichem Gehalte an Eisenchlorid und Ammoniumchlorid erhalten werden, so löst man eine bestimmte Gewichtsmenge von Salmiak in Wasser, fügt dieser Auflösung eine bestimmte Gewichtsmenge von sublimirtem Eisenchlorid hinzu und verdampft hierauf die Lösung unter Umrühren in einer Porzellanschale, bei gelindem Feuer, besonders gegen Ende des Abdampfens, wo die Masse auszutrocknen beginnt, bis zur Trockne, und hebt das gelbliche Pulver in verschlossenen Gläsern auf. Rücksichtlich der Quantität der Ingredienzien ist die Vorschrift der Landespharmacopöe zu befolgen.

Eigenschaften. Nach obiger Angabe bereitet erscheint das Präparat, je nach seinem Chloreisengehalte, bald dunkler — bald heller von röthlich-gelber Farbe, reagirt sauer, weil sich beim Abdampfen stets etwas Eisenchlorid zersetzt, löst sich mit Hinterlassung von Spuren Eisenoxydes in Wasser, absorbirt an der Luft Feuchtigkeit und muss deshalb in verschlossenen und auch gegen das Licht geschützten Gläsern aufbewahrt werden, weil letzteres einen Theil des Eisenchlorids in Eisenchlorür verwandelt.

4) Kohlensaures Ammoniak. Anderthalb kohlensaures Ammoniak. Flüchtiges Alkali. Flüchtiges Hirschkornsalz.

Ammonium carbonicum. Ammonium sesqui carbonicum. Alkali volatile. Sal cornu cervi volatile.

$$2\ NH_4\ O + 3\ CO_2 \text{ oder } 2\ NH_3 + 3\ CO_2 + 2\ Aq. = 118{,}72.$$

Darstellung. Dieses Salz war schon im 13ten Jahrhunderte bekannt, wurde zuerst aus dem Harne abgeschieden, erzeugt sich bei der Fäulniss und Verkohlung thierischer Substanzen und wird gewöhnlich in chemischen Fabriken und nur ausnahmsweise in den pharmaceutischen Laboratorien bereitet.

Eine Mischung von 1 Theil Salmiak und $1\frac{1}{2}$ Th. fein gepulverter Kreide wird in einer weithalsigen Retorte, die zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllt sein kann, nachdem ein Kolben vorgelegt ist, so lange erhitzt, bis keine Ammoniakentbindung mehr stattfindet. Da die Zersetzung nur dann vollkommen erfolgt, wenn die Retorte bis zum Rothglühen erhitzt wird, so wendet man entweder eine beschlagene oder eine irdene, oder eine gusseiserne Retorte an und erhitzt sie über freiem Feuer. Die Vorlage ist mit einem Tubulus versehen, oder es wird ein Glasröhrchen in ihre Mündung eingekittet, das zwischen dem Lutum hervorragt, um der atmosphärischen Luft des Apparates einen Ausweg zu verschaffen, oder man lutirt auch wohl erst vollständig, wenn die Operation bereits im Gange ist. Die Vorlage muss gewöhnlich zerbrochen werden, da sich das kohlensaure Ammoniak fest an die Wände anlegt.

Beim Erhitzen von Salmiak mit Kreide oder kohlensaurem Kalk tritt die bei der Bereitung des Aetzammoniaks beschriebene Wechselwirkung zwischen dem Salmiak und dem Kalke der Kreide ein, es wird Chlorcalcium gebildet und Ammoniak abgeschieden. Letzteres aber vereinigt sich sogleich mit der ebenfalls freigewordenen Kohlensäure der Kreide. Es wird hiebei jedoch keine einfache Verbindung von 1 At-

Kohlensäure und 1 At. Ammoniak erhalten, wie man erwarten dürfte, sondern zu Anfang der Zersetzung entweicht eine Portion reines Ammoniak, gegen $^1/_3$ desselben und Wasser, die Kohlensäure tritt mit dem nachfolgenden zusammen und nun destillirt anderthalb kohlensaures Ammoniak grösstentheils in tropfbarflüssigem Zustand über und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse. In chemischen Fabriken wendet man gusseiserne Retorten und irdene oder bleiene Vorlagen an.

Wenn thierische Substanzen verkohlt werden, wie solches im Grossen in eisernen Cylindern behufs der Gewinnung von Knochenkohle geschieht, so wird kohlensaures Ammoniak erzeugt. Hier tritt es aber von empyreumatischem Oel durchdrungen auf, von welchem es durch mehrfache Sublimation unter Beimischung von Thierkohle grösstentheils befreit werden kann. Das Product wird Ammonium carbonicum pyro-oleosum genannt. Früher nahm man zu solchen Destillationen Hirschhorn und nannte das Salz Sal cornu cervi foetidum. Das empyreumatische Oel, das bei solchen Destillationen auftrat, wurde Oleum animale seu Oleum cornu cervi foetidum genannt. Durch Rectification bekömmt man ein farbloses, penetrant empyreumatisch riechendes, flüchtiges Oel, das Oleum animale Dippelii.

Eigenschaften. Das anderthalb kohlensaure Ammoniak ist farblos, riecht nach Ammoniak, löst sich in 4 Theilen Wasser und ist höchst flüchtig und leicht zersetzbar. An der Luft zerfällt es allmälig in einfach kohlensaures Ammoniak und in doppelt kohlensaures Ammoniak. Das erstere verflüchtigt sich, das zweite bleibt zunächst zurück, verflüchtigt sich endlich aber ebenfalls. Eine ähnliche Zersetzung tritt ein, wenn man das Salz mit heissem Wasser behandelt. Es entwickelt sich Kohlensäure, Ammoniak, und einfach kohlensaures Ammoniak bleibt zurück. Lässt man eine mit heissem Wasser hergestellte Lösung in einer verschlossenen Flasche erkalten, so krystallisirt nach dem Erkalten doppelt kohlensaures Ammoniak, Ammonium bicarbonicum, in durchsichtigen, wasserhaltenden Krystallen heraus. Man kann das officinelle Präparat betrachten als eine Verbindung von 2 At. Ammoniumoxyd und 3 At. Kohlensäure $= 2\,NH_4\,O + 3\,CO_2$, mithin als ein wasserleeres Salz, oder auch als eine Verbindung von 2 At. Ammoniak, 3 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser $= 2\,NH_3 + 3\,CO_2 + 2\,Aq$.

Prüfung. Im Platinlöffelchen erhitzt, muss sich das Salz vollständig verflüchtigen und eine mit Salpetersäure neutralisirte Lösung desselben darf durch Chlorbarium, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas keine Niederschläge geben, welche auf die Anwesenheit von Salmiak, schwefelsaurem Ammoniak, Kalk und Metalle hindeuten. Der käufliche kann in Folge der angewandten bleiernen Vorlagen bleihaltig seyn.

5) Essigsaures Ammoniak.

Ammonium aceticum.

$$NH_4\,O + \bar{A} + Aq. \text{ oder } NH_3 + \bar{A} + Aq.$$

Darstellung. Das essigsaure Ammoniak wird nur im gewässer-

ten Zustande angewendet; ehemals unter dem Namen Spiritus s. Liquor Mindereri, jetzt als Liquor ammonii acetici, und zwar nach den Vorschriften der verschiedenen Pharmacopöen von verschiedenem Gehalte an wasserfreiem essigsauren Ammoniak.

Man neutralisirt entweder Essigsäure von einer bestimmten Sättigungscapacität mit kohlensaurem Ammoniak oder umgekehrt Ammoniakflüssigkeit von einem bestimmten Ammoniakgehalte mit Essigsäure und verdünnt sodann die Flüssigkeit mit so viel Wasser, dass das Ganze ein bestimmtes Gewicht zeigt. Will man sich den vorläufigen Bestimmungen pes Ammoniak- oder Essigsäuregehaltes der anzuwendenden Flüssigkeiten entziehen, so verfährt man am kürzesten dergestalt, dass man eine beliebige Menge kohlensaures Ammoniak in einem Kolben mit erwärmter Essigsäure neutralisirt, um alle Kohlensäure zu verjagen und die Bildung von doppelt kohlensaurem Ammoniak in der Flüssigkeit zu beseitigen, worauf man dieselbe mit so viel destillirtem Wasser versetzt, bis sie das in der Landespharmacopöe bestimmte spec. Gew. zeigt. Der Liquor ammonii acetici der preussischen Pharmacopöe besitzt ein spec. Gew. von 1,036 bei 10° R., der Liquor Mindereri aber von 1,014.

Eigenschaften. Das officinelle Präparat stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von einem milden, salzigen, etwas ammoniakalischen Geschmack und einem bestimmten spec. Gewichte, die sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen muss und durch die beim kohlensauren Ammoniak angeführten Reagentien keine Veränderungen erleiden darf. Sie muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt und auch nicht in grossen Quantitäten für längere Zeit dargestellt werden, da sie sich mit der Zeit zersetzt. Sie kann als eine Verbindung von essigsaurem Ammoniumoxyde oder von essigsaurem Ammoniakhydrat, in einer bestimmten Menge Wasser gelöst, betrachtet werden.

6) Bernsteinsaures Ammoniak.

Ammonium succinicum.

$$NH_4\,O + \bar{S} \text{ oder } NH_3 + \bar{S} + Aq.$$

Darstellung. Das officinelle Präparat ist eine Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak in einer bestimmten Gewichtsmenge Wasser. Man wendet dazu eine noch mit empyreumatischem Oele durchdrungene Bernsteinsäure an, neutralisirt zu diesem Behufe eine bestimmte Gewichtsmenge derselben mit Aetzammoniakflüssigkeit oder mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und setzt der neutralen Flüssigkeit hierauf noch so viel Wasser zu, bis sie ein bestimmtes spec. Gew. erlangt hat. Sie wird unter den Namen Liquor ammonii succinici, Liquor cornu cervi succinatus (ehemals wendete man empyreumatisch-kohlensaures Ammoniak zur Sättigung an) verordnet.

Eigenschaften und Prüfung. Die Flüssigkeit besitzt eine gelbliche Farbe, einen schwachen Bernsteinölgeruch und liefert beim Verdunsten leichtlösliche, luftbeständige, säulenförmige Krystalle. Beim Verdampfen bis zur Trockne und nachherigen Forterhitzen des Rückstandes darf nichts zurückbleiben. Mit Eisenoxydsalzen gibt sie ein gelbes Präcipitat

von bernsteinsaurem Eisenoxyd, das sich in Salzsäure löst, beim Glühen aber Eisenoxyd hinterlässt. Eisenoxydulsalze werden nicht präcipitirt. Mit Bleizuckerlösung gibt sie einen weissen Niederschlag, der sich in Essigsäure löst. War die Flüssigkeit mit Weinsäure verfälscht, so ist der Niederschlag in Essigsäure unlöslich.

7) Schwefelammonium. Schwefelwasserstoffhaltiges Schwefelammonium.

Ammonium sulphuratum. Ammonium hydrosulphuratum.

$$NH_4 + S + SH, \text{ oder } NH_3 + 2\ SH.$$

Darstellung. Das Ammonium kann sich, ähnlich dem Kalium, mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden. Ehemals war eine Flüssigkeit unter den Namen Spiritus sulphuris volatilis officinell, die 3—5 At. Schwefel gegen 1 At. Ammonium enthielt, je nach den quantitativen Verhältnissen der zu ihrer Darstellung angewandten Ingredienzien. Man unterwarf nämlich ein Gemeng von Kalkhydrat, Schwefelblumen und Salmiak in einer Retorte einer Destillation, setzte dem Gemeng entweder vor der Destillation etwas Wasser zu, oder schlug solches in der Vorlage vor. Es wurde hiebei der Salmiak durch den Kalk in der beim Aetzammoniak angegebenen Weise zersetzt, das frei gewordene Ammonium aber trat mit dem im Momente seines Freiwerdens vorhandenen Schwefel zusammen und destillirte nun mit mehr oder weniger Schwefel gesättigt mit Wasserdämpfen über. Jetzt bereitet man sich die höchste Schwefelungsstufe des Ammoniums, eine Verbindung von 5 At. Schwefel mit 1 At. Ammonium, durch Digestion des schwefelwasserstoffhaltigen Schwefelammoniums mit überschüssigem Schwefel, wo man eine rothgelbe Flüssigkeit bekommt, die als Arzneimittel verordnet und als Reagenz angewendet wird.

Das schwefelwasserstoffhaltige Schwefelammonium, das ein sehr wichtiges Reagenz für Metalle ist, wird gewonnen, wenn man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Aetzammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung leitet und die Flüssigkeit sodann in gut verschlossenen Gläsern aufhebt. Da die Verdichtung des Schwefelhydrogens und seine Zersetzung in der Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwicklung stattfindet, so muss man dieselbe durch Eis oder Wasser in einem Gefässe kalt erhalten.

Die Entstehung des Präparates lässt sich auf mehrfache Weise erklären:

Betrachtet man dasselbe als eine Verbindung von 1 At. Ammonium und 1 At. Schwefel nebst freiem Schwefelwasserstoff, und die Ammoniakflüssigkeit als eine Lösung von Ammoniumoxyd in Wasser, so tritt der Schwefel des Schwefelhydrogen mit dem Ammonium zu einfach Schwefelammonium zusammen, der Sauerstoff des Ammoniumoxydes mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases aber bildet Wasser, das Schwefelammonium nimmt nun noch Schwefelwasserstoff auf und in der Flüssigkeit entsteht schwefelwasserstoffhaltiges Schwefelammonium. Nimmt man in der Ammoniakflüssigkeit kein Ammoniumoxyd (NH_4O), sondern Ammoniak (NH_3) an, so gibt 1 At. Schwefelwasserstoff seinen

Wasserstoff an das Ammoniak ab, verwandelt dasselbe in Ammonium (NH_4), der Schwefel des zersetzten Schwefelwasserstoffs aber tritt zu demselben und bildet somit Schwefelammonium, das nun noch unzersetzten Schwefelwasserstoff aufnimmt. Man kann endlich das Präparat auch betrachten als eine Verbindung von 2 At. Schwefelwasserstoffgas mit 1 At. Ammoniak.

Eigenschaften. Das schwefelwasserstoffhaltige Schwefelammonium erscheint, frisch bereitet, als eine farblose, nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch zersetzt, gelblich färbt und Schwefel abscheidet; dabei entwickelt sich auch Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas.

Wenn man zur Darstellung kein gewaschenes Schwefelwasserstoffgas angewendet hat, so scheiden sich bald Floken von Schwefeleisen ab, die man jedoch durch ruhiges Hinstellen und nachheriges Abgiessen der Flüssigkeit sondern kann. Da das zur Entbindung von Schwefelwasserstoffgas angewendet werdende Schwefeleisen in der Regel noch freies Eisen enthält, so entwickelt sich etwas Eisenwasserstoffgas, dass sich in der Schwefelammoniumflüssigkeit wieder zersetzt und Schwefeleisen zu Boden fallen lässt.

Vierte Gruppe.

PRÄPARATE DER ERZMETALLE*).

A. Eisenhaltige Präparate.

1) Eisenpulver. Alkoholisirte Eisenfeile.

Ferrum pulveratum. Limatura martis präparata.

$Fe = 27{,}28$.

Darstellung. Man feilt dünnes Stabeisen, stöst die Eisenfeile in einem blanken eisernen Mörser, beutelt sie durch feinen Flor oder Leinwand und hebt das feine Pulver in trockenen, gut verschlossenen Gläsern auf.

Das Stabeisen ist das reinste Eisen. Eisenfeile, wie solche bei den Arbeiten der Schlosser und Mechaniker abfallen, sind häufig kupfer- und messinghaltig und dürfen nicht angewendet werden.

Eigenschaften und Prüfung. Das feine, metallisch glänzende, graue Pulver muss sich vollständig in Salzsäure auflösen und 27 Gran desselben müssen dabei gegen 41 Rheinl. Kub. Z. Wasserstoffgas liefern. Mit Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt, darf sich diese nicht blau färben, sonst deutet dies auf einen Kupfergehalt hin.

2) Eisenoxyduloxyd. Schwarzes Eisenoxydul. Eisenmohr.

Ferrum oxydulato-oxydatum. Ferrum oxydulatum nigrum. Aethiops martialis.

a) $(FeO + Fe_2 O_3) + Aq$.
b) $(FeO + Fe_2 O_3) + xFe + xC$.

Darstellung. Man kennt noch keine Methode, sich ein chemisch-reines Eisenoxydul zu verschaffen. Die Affinität des Eisens zum Sauerstoff ist so gross, dass das freie Eisenoxydul bei Gelegenheit sich rasch wieder oxydirt und je nach den Umständen mehr oder weniger Eisenoxyd bildet, so dass man ein Gemeng von Eisenoxydul und Eisenoxyd bekommt. Auch das officinelle Präparat ist so beschaffen und insbeson-

*) Bd. II., S. 104.

dere das nach Vorschrift der Pharmacopöen auf pyrochemischem Wege dargestellte. Es enthält, wie die Formel b) ausdrückt, Eisenoxydul-oxyd mit einer abweichenden Quantität metallischen Eisens und Kohle. Ein gleichförmig zusammengesetztes Präparat bekommt man auch nach Wöhlers Wahrnehmungen auf hydrochemischem Wege, nämlich eine Verbindung von 1 At. Eisenoxydul mit 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Wasser, wie in der Formel a) angegeben ist.

a) Man präcipitirt eine Lösung, die 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul und 1 At. schwefelsaures Eisenoxyd enthält, mit Aetzammoniakflüssigkeit, wäscht den Niederschlag gehörig mit Wasser aus, sammelt und trocknet ihn in gelinder Wärme und hebt ihn in verschlossenen Gläsern auf.

Zu diesem Behufe löst man 129,5 Gew.-Th. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 200 Theilen Wasser in einer Porzellanschale auf, setzt 24 Gew.-Th. Schwefesäurehydrat zu, erwärmt die Lösung und fügt nun solange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit Kaliumeisencyanidlösung nicht mehr blau präcipitirt, sondern nur bräunlich färbt. Durch diese Operation wird das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt und findet in der zugezugesetzten Schwefelsäure die erforderliche Quantität von Schwefelsäure zur Sättigung neben der schon vorhandenen. Wird nun diese Lösung mit einer andern Lösung von 1 At. oder 129,5 G. Th. krystallisirten Eisenvitriols vermischt, so ist 1 At. Eisenoxydul neben 1 At. Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten, welche in chemischer Verbindung mit 1 At. Wasser durch Ammoniak als Eisenoxydul-Oxyd-Hydrat präcipitirt werden.

b) Nach den Vorschriften der Pharmacopöen reibt man rothes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat mit Olivenöl zu einer Masse an, gibt sie in einen Schmelztiegel, kittet einen blos mit einer kleinen Oeffnung versehenen Deckel auf und glüht den Tiegel hierauf so lange, bis durch die Oeffnung kein Dampf mehr entweicht.

Es wird hiebei das Oel zersetzt, der Wasserstoff und Kohlenstoff desselben wirken desoxydirend auf das Eisenoxyd, so dass dieses zum Theil zu Eisenoxydul reducirt wird, mit Eisenoxyd verbunden Eisenoxyduloxyd bildet, und als schwarzes Pulver zurück bleibt. Bei diesem Verfahren wird aber stets etwas Eisenoxyd zu Metall reducirt und aus dem Oele Kohle abgeschieden.

Eigenschaften. Das nach a) bereitete Präparat besitzt eine schwarze Farbe, spielt beim Druck etwas ins Bräunliche und löst sich vollständig und ohne Aufbrausen in Salzsäure auf.

Das nach b) bereitete besitzt ebenfalls eine schwarze Farbe, löst sich unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas und mit Hinterlassung von etwas Kohle auf.

Prüfung. Ein starkes Aufbrausen beim Auflösen in Salzsäure, ein bedeutender Rückstand dabei, zeigen eine fehlerhafte Darstellung an. Färbt sich Ammoniakflüssigkeit beim Schütteln mit dem Präparate blau, so war ein unreiner kupferhaltiger Eisenvitriol angewendet worden. Entwickelt sich beim Auflösen in Salzsäure ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, so war das Eisenoxyd nach der Präcipitation nicht gehörig ausgewaschen

worden, es enthielt noch Schwefelsäure, so dass beim Glühen mit Kohle Schwefeleisen gebildet worden war.

3) Eisenoxydhydrat. Braunes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum hydratum. Ferrum oxydatum fuscum.

$$Fe_2 O_3 + 3 Aq. = 105,6.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Präparates kann auf mehrfache Weise vorgenommen werden, man bekommt jedoch hienach eine Verbindung von Eisenoxyd bald mit mehr bald mit weniger Wasser. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit kohlensaurem Kali oder Natron präcipitirt wird, so geht das zuerst sich abscheidende kohlensaure Eisenoxydul rasch, unter Entbindung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff, in Eisenoxyd über, so dass man nach der Art des Trocknens, nach der Art der Präcipitation, ob diese kalt oder heiss vorgenommen wird, eine Verbindung von Eisenoxyd mit mehr oder weniger Wasser erlangt. Die geeignetste Methode ist deshalb die nachstehende. Es wird dadurch ein Präcipitat gewonnen, welches nach dem Trocknen durch die obige Formel ausgedrückt werden kann und eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 3 At. Wasser bildet.

Man verschafft sich eine reine schwefelsaure Eisenoxydlösung nach der beim Eisenoxydul angezeigten Weise, präcipitirt dieselbe mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Präcipitat gehörig aus, sammelt und trocknet dasselbe.

Da das Eisenoxydhydrat als ein wirksames Mittel bei Arsenvergiftungen erkannt worden ist, so kann man dasselbe in verschlossenen Gläsern an dunkeln Orten unter Wasser aufbewahren, um es in fein zertheilter Gestalt gleich anwenden zu können.

Eigenschaften. Es bildet ein feines, zart anzufühlendes, rothbraunes Pulver, wenn es nach dem Trocknen zerrieben worden ist, ohne Geschmack und Geruch, aber vollkommen löslich in Salzsäure.

Prüfung. Beim Behandeln mit Salzsäure darf es nicht aufbrau- und beim Schütteln mit Wasser nichts an dasselbe abgeben, so dass das Wasser durch Chlorbariumlösung nicht getrübt wird, sonst enthält es noch Schwefelsäure.

4) Eisenoxyd. Rothes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum rubrum. Oxydum ferricum.

$$Fe_2 O_3 = 78,5.$$

Darstellung. Man glüht in einem leicht bedeckten Schmelztiegel bei Anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer Eisenoxydhydrat eine halbe Stunde lang und hebt das Präparat nach dem Erkalten auf.

Es entweicht hiebei das Hydratwasser, so dass nur reines Eisenoxyd zurückbleibt.

Eigenschaften. Es unterscheidet sich vom Eisenoxydhydrat durch seine dunkle, fast carminrothe Farbe, durch schwerere Löslichkeit in Salzsäure und dadurch, dass sich in einer pyrochemischen Glas-

röhre etwas davon erhitzt, im vorderen Theile der Röhre kein Wasser absetzt, wie dies bei ähnlicher Behandlung des Eisenoxydhydrats der Fall ist.

5) Eisenchlorür. Salzsaures Eisenoxydul.

Ferrum chloratum. Ferrum muriaticum oxydulatum.

$$Fe + Cl = 62,75.$$

Darstellung. Man trägt so lange reine Eisenfeile in eine beliebige Menge von Salzsäure, bis diese nichts mehr davon auflöst, verdampft hierauf die hellgrüne Lösung, nachdem sie filtrirt und mit etwas Salzsäure noch versetzt worden ist, möglichst rasch in einer Porzellanschale bis zur Trockne und hebt das trockne Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf.

Die Auflösung des Eisens in Salzsäure erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoffgas, es bildet sich Einfachchloreisen, d. h. eine Verbindung aus 1 At. Chlor und 1 At. Eisen. Wird diese Lösung möglichst rasch verdampft und sorgt man dafür, dass dieselbe stets freie Salzsäure enthält, so entsteht nur gegen das Ende des Verdampfens, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, etwas Eisenchlorid, welches dem Eisenchlorür beigemengt bleibt. Will man diese Beimischung vermeiden, so muss das Verdampfen der Lösung in einer Retorte vorgenommen, und endlich bis zum Schmelzen der Masse fortgesetzt werden, worauf man die Retorte zerbricht und die weissgraue, fast metallisch glänzende Masse herausnimmt und in trocknen Gläsern gut verschlossen aufhebt.

Setzt man das Verdampfen der Lösung nur bis zu einem bestimmten Punkte der Concentration fort und überlässt sie hierauf in gut verschlossenen Gefässen der Ruhe, so bilden sich hellgrüne rhombische durchsichtige Pyramiden.

Eigenschaften. Das durchs Abdampfeu und Schmelzen gewonnene Eisenchlorür ist ist ein wasserfreies Salz, absorbirt an der Luft Wassergas und Sauerstoff und verwandelt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd allmälig in Eisenchlorid. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und lässt sich in verschlossenen Gefässen vollständig sublimiren.

Das in einer Porzellanschale zur Trockne gebrachte Salz enthält gegen 2 At. Wasser und etwas Eisenchlorid, besitzt eine gelblich weisse Farbe und verhält sich gegen Weingeist, Wasser und Luft wie das wasserfreie Chlorür.

Das krystallisirte Eisenchlorür enthält 4 At. Krystallisationswasser.

Prüfung. Eine Lösung des Salzes darf durch bersteinsaures Ammoniak nicht gefällt werden, sonst enthält es Eisenchlorid. Auf Kupfer und Schwefelsäure wird es wie das Eisenoxydul geprüft.

6) Eisenchlorid. Salzsaures Eisenoxyd. Anderthalb Chloreisen.

Ferrum sesquichloratum. Ferrum perchloratum. Ferrum muriaticum oxydatum.

$$Fe_2\ Cl_3 = 160,9.$$

Darstellung. Man löst Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung in Salzsäure und verdunstet die Lösung in einer Porzellanschale unter be-

ständigem Umrühren so weit, bis ein herausgenommener Tropfen au einer kalten Glasfläche sogleich erstarrt, worauf man die Schale unter einer gut schliessenden Glasglocke, damit die Luft nicht einwirke, erkalten lässt. Nach 24 Stunden ist alles zu einer krystallischen festen Masse erstarrt, die man herausnimmt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man kann auch, wenn die Erstarrung eines herausgenommenen Tropfens rasch erfolgt, die Masse vom Feuer entfernen, bis zum Erkalten umrühren und hierauf rasch in Gläser bringen.

Wohlfeiler gewinnt man dieses Präparat, wenn reine Eisenfeile in Salzsäure gelöst wird, worauf man der Lösung noch halbmal so viel Salzsäure als bereits angewendet worden war nebst $1^1/_2$ Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zumischt, und das Ganze auf vorbeschriebene Weise zur Trockene bringt.

Die erste Lösung enthält Eisenchlorür, empfängt sie nun noch Salzsäure und Salpetersäure, so wird die Salzsäure durch die Salpetersäure zersetzt und so viel Chlor frei, dass dadurch das Chlorür in Chlorid oder in eine Verbindung von 1 At. Eisen mit $1^1/_2$ At. Chlor verwandelt wird, während Salpetersäure dabei zu Stickstoffoxyd desoxydirt entweicht, aber in demselben Momente wieder durch den Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird und gelb- und rothbraune Dämpfe bildet. Da die Theilbarkeit der Atome undenkbar ist, so wählt man zur Bezeichnung des Eisenchlorids, in welchem mit derselben Gewichtswenge von Eisen noch halb mal so viel Chlor als im Eisenchlorür enthalten ist, weshalb man das Präparat auch Anderthalb Chloreisen genannt hat, nicht die Formel $Fe + 1^1/_2 Cl$, sondern $2 Fe + 3 Cl$, oder kürzer $Fe_2 Cl_3$.

Gibt man das trockene Eisenchlorid in eine mit einem kurzen und weiten Halse versehene Retorte und setzt dieselbe vollkommen mit Sand bedeckt einer mässigen Hitze aus, so destillirt zuerst flüssiges Eisenchlorid nebst etwas freier Salzsäure und Wasser über, dann aber erheben sich in der Retorte eine Menge krystallinischer, buntfarbiger metallisch glänzender Blättchen, die sich in dem Retortenhalse anlegen und mittelst eines Glas- oder Porzellanspatels herausgenommen und in bereit gehaltene trockene Gläser gebracht werden. In der Retorte bleibt etwas Eisenoxyd zurück, wenn man die Sublimation fortsetzt.

Eigenschaften. Das Eisenchlorid erscheint nach den angegebenen Darstellungen als feste krystallische Masse, oder als gelblichweisses Pulver, oder in pfauenschweifartigglänzenden Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und muss wegen seines hygroscopischen Verhaltens in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Eine Lösung desselben in Wasser von 1,5 sp. G. wird mit dem Namen Liquor ferri muriatici oxydati (sonst Oleum martis) bezeichnet und zur Darstellung einiger Eisentincturen angewendet.

Prüfung. Sie kommt mit der des Eisenoxydes überein.

3) Eisenjodür. Jodeisen.

Ferrum jodatum. Ferrum hydrojodicum.

$$Fe + J = 153,8.$$

Darstellung. Das Jod verbindet sich ähnlich dem Chlor in zwei Verhältnissen mit Eisen, ein Eisenjodür und ein Eisenjodit bildend, wovon nur das erstere officinell ist.

Man giebt in einen Glaskolben 27 Theile reine gepulverte Eisenfeile und etwa 200 Theile Wasser und trägt nun unter Umschütteln nach und nach 127 Theile Jod ein, filtrirt und verdampft die grünliche Flüssigkeit in einer eisernen Schale rasch so weit, bis ein Tropfen auf einer Fläche erstarrt, worauf man sie auf eine eiserne Platte ausgiesst und nach dem Erstarren in trockene Gläser einträgt.

Das Jod vereinigt sich in der beschriebenen Operation unmittelbar mit dem Eisen zu Eisenjodür, das sich im Wasser auflöst. Es muss nach und nach eingetragen werden, weil bei der Verbindung mit dem Eisen Wärme frei wird, und zwar beim Eintragen grosser Quantitäten von Jod in solchem Maasse, dass dadurch die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen und sich Jod verflüchtigen würde. Das Verdampfen der Lösung muss rasch und in einer eisernen Schale stattfinden, weil sich das Präparat an der Luft unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Eisenjodit partiell zersetzt, durch die eiserne Schale aber die Bildung von Eisenjodit, die bei alledem doch nicht ganz verhindert werden kann, möglichst beseitigt wird.

Eigenschaften. Es erscheint als eine trockene krystallinische Masse von graugrüner Farbe, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt. In Wasser und Weingeist ist es leichtlöslich, wobei die Lösung eine grünliche, keine gelbe Farbe besitzen muss. Beim schwachen Erhitzen schmilzt es, bei starkem Erhitzen aber wird es zersetzt, das Jod verflüchtigt sich und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Prüfung. Wenn es Eisenjodit enthält, so löst es sich mit Hinterlassung von Eisenoxyd auf und die Lösung besitzt eine mehr oder weniger intensiv gelbe Farbe.

8) Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol.

Ferrum oxydulatum sulphuricum. Vitriolum martis.

$$FeO + SO_3 + 7\ Aq. = 138,5.$$

Darstellung. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird wegen seiner vielfachen technischen Benutzung fabrikmässig dargestellt, entweder auf den sogenannten Vitriolwerken, wo man Eisen- und Magnetkies verwittern lässt, auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen verdunstet und hierauf in hölzernen Gefässen krystallisirt, oder in chemischen Fabriken, wo man altes, nicht mehr brauchbares Eisen in hölzernen Kübeln in verdünnter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Wasserdämpfen auflöst und sodann zur Krystallisation bringt. Der auf den Vitriolwerken gewonnene Eisenvitriol ist unrein und enthält häufig schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd. Der aus altem Eisen bereitete ist diesen Verun-

reinigungen weniger ausgesetzt, doch enthält er gewöhnlich Eisenoxydoxydul und wird besonders in den Färbereien angewendet. Zum Arzneigebrauche jedoch und für chemische Zwecke muss man das schwefelsaure Eisenoxydul in den Laboratorien aus Eisen und gewässerter Schwefelsäure darstellen.

Man übergiesst zu diesem Behufe in einer Porzellanschale Eisenfeile, aus reinem Stabeisen hergestellt, mit gewässerter Schwefelsäure, die aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 4 Theilen Wasser besteht, erwärmt die Schale mässig, sorgt dafür dass stets ein Ueberschuss von Eisenfeile vorhanden ist und filtrirt, sobald die Gasentwickelung aufhört, die heisse Flüssigkeit in mit Schwefelsäure benetzte Gefässe, wo nach dem Erkalten das gebildete Salz herauskrystallisirt, das man nun von der Lösung sondert, mit schwefelsauren Wasser abspült, zwischen Fliesspapier trocknet, und in gegen die Luft geschützten Gläsern aufbewahrt.

In diesem Processe wird Wasser zerlegt. Der Sauerstoff desselben verwandelt das Eisen in Eisenoxydul, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und nach dem Erkalten mit 7 At. Wasser herauskrystallisirt. Der Wasserstoff des zersetzten Wassers entweicht hiebei als Wasserstoffgas und als Kohlenwasserstoffgas, das Eisen gewöhnlich noch etwas Kohlenstoff, bisweilen auch wohl noch Spuren von Schwefel und Phosphor enthält, in welchem Falle auch Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas gebildet werden.

Sobald ein Ueberschuss von Eisen vorhanden ist, wird nur Eisenoxydul, kein Eisenoxyd gebildet, so gross auch die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoffe ist. Setzt man vor dem Filtriren der Lösung etwas Schwefelsäure zu und benetzt man den Boden der Krystallisirgefässe mit Schwefelsäure, so schützt diese besonders das Eisenoxydul gegen höhere Oxydation in der Flüssigkeit, gleichsam eine Decke gegen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildend.

Die abgegossene Flüssigkeit wird wieder auf Eisenfeile zurückgegossen, wo unter Hinzufügung von gewässerter Schwefelsäure die Operation von Neuem fortgesetzt werden kann.

Eigenschaften. Es erscheint in hell grünlich blauen, schiefen rhombischen Säulen, die sich in $1^3/_4$ Th. kaltem und in der Hälfte ihres Gewichtes heissen Wasser auflösen, an der Luft aber verwittern, dabei 6 At. ihres Krystallwassers entlassen, sich mit einem weissen mehligen Pulver $= FeO + SO_3 + Aq.$ bedecken und endlich ganz zerfallen. Beim Erhitzen des Salzes schmilzt es, es entweicht zuerst das Wasser, hierauf die Schwefelsäure und endlich hinterbleibt nur, indem das Eisenoxydul sich dabei höher oxydirt, rothes Eisenoxyd mit Spuren von Schwefelsäure.

Prüfung. Ein reines schwefelsaures Eisenoxydul darf keine hellgrüne oder gar eine gelbliche Farbe besitzen und mit Kaliumeisencyanid keinen kirschrothen, so wie mit bernsteinsaurem Ammoniak keinen braungelben Niederschlag geben, sonst enthält es Eisenoxyd. Ein blankes Eisenblech darf in eine Lösung des Salzes gestellt, keinen Kupferüberzug erhalten, auch darf die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas kein schwarzes Präcipitat geben.

9) Kohlensaures Eisenoxydul.

Ferrum carbonicum oxydulatum.

$FeO + CO_2 + x\ Aq.$

Darstellung. Das kohlensaure Eisenoxydul, das in der Natur als Eisenspath in weissen, ziemlich luftbeständigen Krystallen vorkömmt, lässt sich künstlich nur sehr schwierig und dabei doch nie vollkommen chemisch rein und frei von Eisenoxyduloxyd darstellen. Begnügt man sich mit einem kohlensauren Eisenoxyduloxyd, das sich ziemlich hält, wenn es in kleinen Gläsern gut verschlossen aufbewahrt wird, damit beim Gebrauche so wenig als möglich Luft damit in Berührung komme, weil es durch den Sauerstoff derselben höher oxydirt und Kohlensäure abgeschieden wird, so kann man in einem eisernen Kessel eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch kohlensaures Natron zersetzen, den Niederschlag nach dem Auswaschen pressen, in Kälberblase eingeschlossen trocknen und sodann in Gläsern aufbewahren. Es wird in diesem Processe zunächst kohlensaures Eisenoxydul präcipitirt, das sich aber zum Theil schon durch die einwirkende Luft höher oxydirt und dabei einen Theil der Kohlensäure wieder abgibt, so dass das Präcipitat nach dem Trocknen als eine Verbindung von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxyduloxyd und Wasser anzusehen ist.

Reiner, aber auch mühsamer erlangt man das Präparat, wenn man 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul = 138,5 Gewichtstheile durch 1 At. krystallisirtes reines kohlensaures Natron = 148,5 Gew. Th. präcipitirt, das ausgewachsene Präcipitat zwischen Fliesspapier rasch auspresst und im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknet. Hiebei muss man mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser, dem man etwas Zucker zugesetzt hat, und in ganz angefüllten und verschlossenen Flaschen arbeiten. Man wäscht in derselben Flasche, in welcher die Präcipitation vorgenommen worden ist, den Niederschlag mit ausgekochtem zuckerhaltigen Wasser dergestalt aus, dass man denselben durch Ruhe sich ablagern lässt, mittelst eines Hebers die Flüssigkeit entfernt, von Neuem gleiches Wasser hinzufügt und die Operation wiederholt.

Um das kohlensaure Eisenoxydul unzersetzt aufzubewahren und zugleich zum innerlichen Gebrauche angenehmer zu machen, reibt man dasselbe noch feucht, nach dem Pressen, mit gepulverten Zucker in einer Porzellanschale zusammen. Es wird dadurch flüssig, indem der Zucker das Wasser anzieht und nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Wird die Flüssigkeit langsam bis zur Trockne verdunstet, wobei keine Zersetzung stattfindet, so lässt sich die trockne Masse zu Pulver zerreiben und unzersetzt aufbewahren.

Eigenschaften. Es bildet ein grünlich weisses Pulver, das sich vollkommen, unter Aufbrausen, in Salzsäure löst. 5 Gran des Pulvers müssen mit Salzsäure übergossen gegen 3 rheinl. D. D. Kub. Zoll Kohlensäuregas ausgeben. Verunreinigungen werden, wie beim Eisenoxydul angegeben, ermittelt.

10) Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum aceticum oxydatum.

Darstellung. Das essigsaure Eisenoxyd wird nur im tropfbarflüssigem Zustande vorräthig gehalten urd insbesondere zur Bereitung der von Klaproth 1803 empfohlenen Eisentinctur, der Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi, angewendet.

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur, unter mehrtägigem Hinstellen und Umschütteln eine beliebige Menge frisch bereitetes Eisenoxydhydrat, das man nach gehörigem Auswaschen so lange zwischen Fliesspapier presst, bis dieses dadurch nicht mehr feucht wird, in Essigsäure von 1,06 spec. Gew. auf, wobei man etwas mehr Eisenoxydhydrat anwendet, als die Essigsäure aufzunehmen vermag, und gewinnt dadurch eine Lösung von 1,12 sp. Gew., von dunkelrothbrauner Farbe, einem stark adstringirenden, sauern, eisenhaften Geschmack und essigsäuerlichen Geruch. Eine Mischung von 9 Theilen dieser Lösung mit 2 Th. Alkohol von 80 p. C. und 1 Th. Essigäther bilden die oben genannte Klaprothische Eisentinctur.

Wenn man Eisenfeile mit concentrirter Essigsäure digerirt, so lösen sie sich allmälig auf und man gewinnt beim langsamen Verdampfen der Lösung grüne säulenförmige Krystalle von essigsaurem Eisenoxydul. Dieses Salz, das nicht officinell ist, bildet den Hauptbestandtheil der ehemals officinellen Tinctura martis adstringens.

11) Aepfelsaures Eisenoxyduloxyd.

Ferrum malicum oxydulato-oxydatum.

Ein reines äpfelsaures Eisenoxyd oder Oxydul ist nicht officinell, es kommen jedoch diese Verbindungen in dem Extractum ferri s. martis vor, zu dessen Darstellung reine Eisenfeile mit Aepfelsaft bis zur Sättigung gekocht werden, worauf man das Filtrat bis zur Extractconsistenz verdunstet und ein dunkelschwarzes Extract erhält. Der Aepfelsaft enthält neben Pectin, Zucker etc. Aepfelsäure, Citron- und Weinsäure, die sich mit dem Eisenoxyduloxyd, das sich auf Kosten des Sauerstoffs des bei der Digestion zerlegt werdenden Wassers bildet, verbinden und gemeinsam das Extract darstellen.

12) Milchsaures Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum lacticum.

$$Fe\,O + \overline{L} + 3\,Aq. = 143{,}3.$$

Darstellung. Man digerirt reines Eisenpulver mit einer Lösung von Milchsäure, bis keine Wasserstoffgasentwickelung mehr stattfindet, filtrirt hierauf die erhitzte Lösung und bringt sie zum Krystallisiren, wo sich das milchsaure Eisen in zarten Krystallnadeln absetzt, die man mit Weingeist abwäscht und in gelinder Wärme trocknet.

Eigenschaften. Das milchsaure Eisenoxydul ist ein luftbeständiges, in kaltem Wasser schwerlösliches, in Weingeist unlösliches, et-

was ins Gelblichgrüne spielendes weisses, fein krystallinisches Pulver, von einem herben, eisenartigen, süsslichen Geschmack. Es löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure auf, die Lösung darf sich aber beim Vermischen mit Weingeist nicht trüben, sonst deutet dies auf eine Beimischung von Milchzucker hin. Von kaltem Wasser erfordert es 48 von siedendem 12 Theile zur Auflösung. Im Platinlöffelchen erhitzt, bläht es sich auf, schwärzt sich, stösst nach verbranntem Zucker riechende Dämpfe aus und hinterlässt Eisenoxyd. Es enthält 3 At. Krystallwasser und besteht aus 1 At. Milchsäure, 1 At. Eisenoxydul und 3 At. Wasser.

13) Baldriansaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum valerianicum.

$$3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.\ ^{*)}$$

Darstellung. Das baldriansaure Eisenoxyd ist kein neutrales sondern ein basisches Salz, das durch die obige Formel ausgedrückt werden muss.

Man neutralisirt mit Wasser vermischte Baldriansäure in einer Porzellanschale mit fein zerriebenem krystallisirten kohlensaurem Natron, erhitzt die Lösung zur Verjagung der letzten Antheile von Kohlensäure bis zum Sieden, und setzt dieser vollkommen wieder erkalteten Lösung von neutralem baldriansaurem Natron so lange eine schwefelsaure Eisenoxydlösung, oder eine Eisenchloridlösung zu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird er auf ein Filter gebracht und mit der möglichst kleinsten Menge kalten Wasser ausgewaschen, ohne Erwärmung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Wenn baldriansaures Natron mit einer schwefelsauren Eisenoxyd- oder einer Eisenchloridlösung zusammen gebracht wird, so werden beide Lösungen zersetzt, es bildet sich neutrales baldriansaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natron oder Chlornatrium. Das baldriansaure Eisenoxyd zersetzt sich aber unmittelbar nach seiner Entstehung, indem sich ein Theil Baldriansäure daraus abscheidet, so dass ein basisches Salz sich präcipitirt. Dieser Vorgang lässt sich auf folgende Weise erklären: Das neutrale baldriansaure Eisenoxyd ist $= Fe_2O_3 + 3\ \overline{V}$, enthält also auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Baldriansäure. Verdreifacht man diese Formel, so hat man $3\ Fe_2O_3 + 9\ \overline{V}$, oder 3 At. Eisenoxyd und 9 At. Baldriansäure. Von 3 At. baldriansaurem Eisenoxyd scheiden sich unmittelbar nach seiner Entstehung 2 At. Baldriansäure ab und bleiben in der Flüssigkeit gelöst; diese beiden Atome werden aber durch 2 At. Wasser ersetzt, so dass das Präcipitat als ein basisches Salz zu betrachten ist, das aus 3 At. Eisenoxyd, 7 At. Baldriansäure und 2 At. Wasser besteht und folglich durch die Formel $3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.$ ausgedrückt werden muss.

---

*) Ein Atom wasserfreie Baldriansäure enthält 10 At. Carbon, 9 At. Hydrogen, 3 At. Oxygen und wird also durch die Formel $C_{10}H_9O_3$ oder durch das Zeichen $\overline{V}$ ausgedrückt.

Bei der Präcipitation darf eben so wenig, wie beim nachherigen Trocknen des Präparates Wärme einwirken, weil sich dasselbe sonst unter Abscheidung von Baldriansäure zersetzt. Aus gleichem Grunde muss man auch ein Auswaschen mit vielem Wasser vermeiden.

Eigenschaften. Das Präparat besitzt eine brennrothe Farbe, eine feine, lockere Beschaffenheit und einen Geruch und Geschmack nach Baldrian. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich die Baldriansäure ab, eben so beim schwachen Erwärmen. Bei raschem Erhitzen in einem Platinlöffelchen entzündet es sich und verbreitet nach Buttersäure riechende Dämpfe, die dabei gebildet wird, während reines Eisenoxyd zurückbleibt.

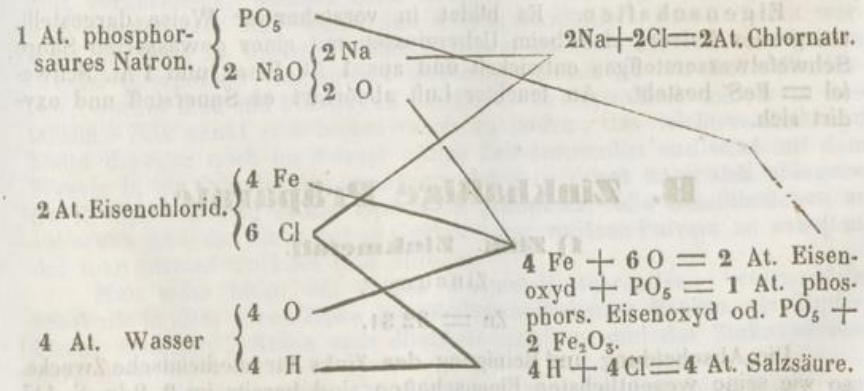
14) Phosphorsaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

$2\ Fe_2O_3 + PO_5 + 12\ Aq. = 336{,}5.$

Darstellung. Man setzt zu einer phosphorsauren Natronlösung solange, unter Umrühren, eine Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem Eisenoxyd, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt, worauf man das Präcipitat sammelt, auswäscht und trocknet.

Durch wechselseitige Zersetzung der beiden Salze bildet sich phosphorsaures Eisenoxyd, eine Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure, in der Flüssigkeit aber bleibt das entstandene saure schwefels. Natron nebst freier Schwefelsäure, also eine Mischung von 2 At. Natron und 6 At. Schwefelsäure zurück. Ist Eisenchlorid angewendet worden, so fällt ebenfalls die Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure heraus, während in der Flüssigkeit 2 At. Natriumchlorid und 4 At. Salzsäure zurückbleiben. Hiebei werden 4 At. Wasser zersetzt; der Sauerstoff derselben tritt nebst den beiden Atomen Sauerstoff des Natrons zum Eisen und bildet 2 At. Eisenoxyd, der Wasserstoff aber erzeugt mit 4 At. Chlor Salzsäure, während die beiden andern Atome Chlor mit dem Natrium Chlornatrium bilden.



Eigenschaften. Das phosphorsaure Eisenoxyd bindet bei sei-

ner Entstehung 12 At. Wasser, so dass dasselbe im trocknen Zustande mit der Formel $PO_5 + 2\ Fe_2O_3 + 12$ Aq. zu bezeichnen ist. Es erscheint als ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver von gelblich weisser Farbe, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit und wird durchs Kochen mit Kalilösung unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

15) Schwefeleisen.

Ferrum sulphuratum.

$FeS = 43{,}4$.

Darstellung. Das Schwefeleisen wird zwar nicht als Arzneimittel, jedoch zur Entbindung von Schwefelwasserstoffgas so häufig angewendet, dass seine Bereitung nicht füglich übergangen werden darf, die einfach und leicht auf folgende Art ausgeführt wird.

Man bringt in einen hessischen Schmelztiegel ein Gemeng von 27 Gew. Th. Eisenfeile und 18 Gew. Th. Schwefel, bedeckt den Tiegel einfach mit einem Deckel und setzt denselben in einen Windofen auf einen Ziegelstein zwischen glühende Kohlen, die man allmälig, nachdem der Tiegel geichförmig erhitzt worden ist, vermehrt. Bald hierauf schmilzt der Schwefel und sobald derselbe eine bestimmte Temperatur erreicht hat, beginnt seine Einwirkung auf das Eisen. Der Act der Verbindung beider Körper kündigt sich durch ein lebhaftes Erglühen an, das sich bald durch die ganze Masse hindurch verbreitet, ein schönes rothes Licht entwickelt, das erst nach ihrer völligen Vereinigung aufhört. Man lässt hierauf den Tiegel bedeckt, indem man die Kohlen entfernt, erkalten und hebt die poröse, leicht zu pulvernde, schwarzgraue Masse in verschlossenen Gläsern auf. Genau genommen erfordern 27 Eisen nur gegen 16 Theile Schwefel; während des Erglühens wird jedoch davon etwas theils verflüchtigt, theils zu schwefliger Säure oxydirt und der Verbindung entzogen, so dass man einen kleinen Ueberschuss anwenden muss.

Eigenschaften. Es bildet in vorstehender Weise dargestellt, ein graues Pulver, das beim Uebergiessen mit einer gewässerten Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und aus 1 At. Eisen und 1 At. Schwefel = FeS besteht. An feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich.

B. Zinkhaltige Präparate.

1) Zink. Zinkmetall.

Zincum.

$Zn = 32{,}31$.

Die Abscheidung und Reinigung des Zinks für medicinische Zwecke, so wie seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits im 2. Bde. S. 117 angegeben worden.

2) Zinkoxyd. Zinkblumen.

Zincum oxydatum. Flores Zinci.

$ZnO = 40,32$.

Darstellung. Man kann sich auf zweierlei Weise Zinkoxyd verschaffen. Beide Präparate sind von einer gleichen chemischen Constitution, dennoch aber zieht man zum Arzneigebrauche das durchs Glühen des Zinkmetalls gewonnene Präparat dem andern aus kohlensaurem Zinkoxyde hergestellten vor.

a) Man legt in einen gut ziehenden Windofen einen hessischen Schmelztiegel in schräger Richtung auf eine Backsteinunterlage, umgibt ihn mit glühenden Kohlen und gibt ein Stück Zink in denselben. So wie das Zink geschmolzen ist, und sich mit einer grauen Rinde bedeckt hat, wird diese mittelst eines eisernen Spatels zur Seite geschoben, damit die darunter liegende glühende Metallfläche mit der Luft in Berührung kömmt, welche nun mit solcher Rapidität den Sauerstoff verdichtet, dass sie mit stark leuchtender, bläulich weisser Flamme brennt, und sich in eine weisse Masse, in Zinkoxyd verwandelt. Dies ist leichter als die darunter befindliche schmelzende Zinkmetallmasse, schwimmt auf derselben und wird sodann mittelst des Spatels abgenommen und in eine erwärmte Schale oder auf ein Blech einstweilen zum Erkalten gelegt. Man fährt nun fort die Oberfläche des schmelzenden Metalls durch den Spatel in Bewegung zu erhalten und der Luft zugänglich zu machen, in gleicher Weise das sich bildende Zinkoxyd zu entfernen und in den Schmelztiegel neue Portionen Zink einzutragen, bis man die gewünschte Menge von Zinkoxyd gewonnen hat. Bei dieser Darstellung erhebt sich eine kleine Menge von Zinkoxyd in lockerer Gestalt, wird durch den Zug des Ofens im Laboratorium zerstreut, oder hängt sich an der obern Wand des Tiegels an. Dies wurde früher besonders gesammelt und Lana philosophica genannt.

Der auf diese Weise erhaltene Zinkoxyd ist noch mit metallischem Zink verunreinigt, welches beim Abschöpfen des Oxydes mit fortgenommen worden war und muss nun durchs Schlämmen davon befreit werden. Es wird zu diesem Behufe in einem Mörser zerrieben, mit kaltem Wasser übergossen, umgerührt und einige Sekunden der Ruhe überlassen, worauf man die Flüssigkeit abgiesst. Das specifisch schwerere metallische Zink senkt sich hiebei rasch zu Boden, das leichtere Zinkoxyd bleibt dagegen noch im Wasser einige Zeit suspendirt und wird mit dem Wasser in ein Cylinderglas gegossen, damit es durch Ruhe sich ablagere. Durch Wiederholung dieser Operation gelingt es, alle Metalltheilchen zu entfernen und das Zinkoxyd in Gestalt eines weissen Pulvers zu erhalten, das man hierauf trocknet und aufhebt.

Man muss hiezu ein reines Zinkmetall anwenden, widrigenfalls sonst die in dem rohen Zinke gewöhnlich enthaltenen Metalle, als Kupfer, Eisen, Kadmium, Arsen sich ebenfalls oxydiren und das Zinkoxyd verunreinigen.

b) Nach einer zweiten Methode löst man eine beliebige Menge von reinem schwefelsauren Zinkoxyde in seinem vierfachen Ge-

wichte Wasser auf, erhitzt die filtrirte Lösung bis zum Sieden und setzt derselben sodann solange von einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron zu, bis dieselbe keinen Niederschlag mehr bewirkt. Durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der beiden zusammengebrachten Salzlösungen wird schwefelsaures Natron gebildet, das gelöst bleibt und kohlensaures Zinkoxyd, das zu Boden fällt, sich aber dabei partiell zersetzt, einen Theil seiner Kohlensäure entlässt, und nur ein basisches Salz darstellt aus 3 At. Zinkoxyd, 1 At. Kohlensäure und 3 At. Wasser bestehend. Es wird durchs Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit gesondert, nach gehörigem Auswaschen und Trocknen zerrieben, in einem Schmelztiegel bis zur Verflüchtigung seiner Kohlensäure geglüht und nach dem Erkalten aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Zinkoxyd ist ein feines, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich ohne Aufbrausen in gewässerter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure auflöst, in Wasser unauflöslich ist, beim Glühen gelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint und in verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist, damit es keine Kohlensäure anziehe.

Prüfung. Eine Lösung des Zinkoxydes in Salzsäure gibt mit Schwefelwasserstoffgas, wenn sie neutral ist, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, wenn sie aber sauer ist, gar keinen Niederschlag. Stellt sich ein schwarzer oder anders gefärbter Niederschlag ein, so sind andere Metalle vorhanden; ein dunkler Niederschlag deutet auf Kupfer, Blei, Wismuth, ein gelber auf Arsen und Kadmium hin. Ammoniak fällt das Zinkoxyd aus dieser Lösung, löst es aber auch im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

3) Schwefelsaures Zinkoxyd. Zinkvitriol. Weisser Vitriol.

Zincum oxydatum sulphuricum. Vitriolum Zinci. Vitriolum album.

$$ZnO + SO_3 + 7\ Aq. = 143{,}54.$$

Darstellung. Das schwefelsaure Zinkoxyd wird für technische Zwecke im Grossen, und für medicinische und chemische in den pharmaceutischen Laboratorien im Kleinen dargestellt. Das erste Präparat ist sehr unrein, enthält gewöhnlich schwefelsaures Eisen, Kupfer etc. und wird durchs Rösten und Verwittern des Schwefelzinks (der Blende), nachheriges Auslaugen, Versieden und Eindampfen der Lauge gewonnen. Es erscheint in grossen, festen, weissen Massen, die ein Aggregat unregelmässiger Krystalle sind, und wird unter den Namen weisser Vitriol, weisser Galitzenstein in den Handel gebracht.

Ein reines Präparat gewinnt man auf folgende Weise: man erhitzt in einem bedeckten Tiegel Handelszink bis zum Schmelzen, bringt sodann Schwefel hinzu, und rührt mit einem hölzernen Stabe die Masse um, entfernt sodann mittelst eines eisernen Schöpflöffels die auf der Oberfläche des schmelzenden Zinks befindliche Schlacke, und wiederholt

dieses Verfahren noch einige Male. Das Zink kann sich auf pyrochemischem Wege nicht mit Schwefel verbinden, daher werden andere Metalle als Eisen, Kupfer etc. durch obige Behandlung in Schwefelmetalle verwandelt, auf der Oberfläche des geschmolzenen Zinks abgesetzt, da sie specifisch leichter als dieses sind, und durchs Abschöpfen entfernt. Beim Umrühren der geschmolzenen Metallmasse mit einem Holzstabe, wird letzterer oberflächlich verkohlt und wirkt dadurch desoxydirend auf das gebildete Zinkoxyd.

Das so gereinigte Zink wird hierauf durch ein eisernes Perforat in Wasser gegossen, worin es in einem vielfach zertheilten Zustande erstarrt und dadurch seine Auflösung in gewässerter Schwefelsäure erleichtert, die man in einer Porzellanschale bewirkt und wozu man eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. Wasser anwendet. Die Auflösung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas, indem durch dabei stattfindende Wasserzersetzung der Sauerstoff des Wassers das Zink in Zinkoxyd verwandelt, das sich in der vorhandenen Schwefelsäure löst, während der Wasserstoff gasförmig entweicht. Wenn bei überschüssigem Zinke sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so lässt man die Flüssigkeit damit noch 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Im Fall sie noch Kupfer, Kadmium, Zinn, Blei und Arsen enthält, werden diese Metalle bei dieser Behandlung durch das vorhandene Zink metallisch abgeschieden. Nur Mangan und Eisen werden dadurch nicht gefällt. Um auch diese zu sondern, giesst man die Lösung vom Zinkmetalle ab, nimmt einen kleinen Theil davon, zersetzt ihn durch kohlensaure Natronlösung, gibt das gefällte kohlensaure Zinkoxyd nach dem Auswaschen in die schwefelsaure Zinkoxydlösung und leitet nun so lange Chlorgas in dieselbe, bis sich ein Ueberschuss desselben durch den Geruch kund gibt, worauf man das Ganze noch 24 Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt. Durch die Behandlung mit Chlor werden Eisen und Mangan vollständig oxydirt und durch das Zinkoxyd endlich gefällt. Die Lösung wird hierauf filtrirt und durchs Verdampfen zur Krystallisation befördert.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Säulen, die sich in 2 Theilen kaltem und schon in 1 Th. heissem Wasser lösen, einen styptischen, ekelhaften Geschmack besitzen und in der Luft an der Oberfläche verwittern. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, geben dasselbe ab, entlassen sodann bei fortgesetztem Erhitzen die Schwefelsäure, und werden vollständig zersetzt. Sie haben mit der schwefelsauren Talkerde gleiche Krystallform, und bestehen aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 7 At. Krystallwasser.

Prüfung. Ein reines schwefelsaures Zinkoxyd gibt mit Schwefelwasserstoffgas ein weisses Präcipitat von Schwefelzink; wird der Lösung noch freie Schwefelsäure zugesetzt, so darf sich jedoch kein Niederschlag einstellen. Durch Ammoniak wird ebenfalls ein weisses Präcipitat erhalten, das sich aber in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit wieder auflöst.

4) Essigsaures Zinkoxyd.

Zincum oxydatum aceticum.

$$ZnO + \bar{A} + 3\ Aq. = 118{,}8.$$

Darstellung. Man löst unter mässiger Erwärmung kohlensaures Zinkoxyd in concentrirter Essigsäure auf, filtrirt die noch warme Flüssigkeit und lässt sie erkalten. Nach einigen Tagen hat sich der grössere Theil des Salzes krystallisch abgeschieden. Man sondert dasselbe von der Flüssigkeit, trocknet es zwischen Fliesspapier in gewöhnlicher Temperatur und hebt es auf. Die Flüssigkeit aber befördert man durchs Verdampfen von Neuem zur Krystallisation. Nach Wittstein sind zur Sättigung von 2 Theilen kohlensauren Zinkoxydes 5 Theile Essigsäure von 1,045 sp. Gew. erforderlich.

Der Vorgang ist ein ganz einfacher. Das kohlensaure Zinkoxyd wird durch die Essigsäure zersetzt, das Zinkoxyd verbindet sich mit der letzteren, die Kohlensäure aber entweicht.

Das essigsaure Zinkoxyd kann auch durch Zersetzung einer schwefelsauren Zinkoxydlösung mittelst einer essigsauren Bleioxydlösung bereitet werden, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd, das zu Boden fällt und essigsaures Zinkoxyd, das gelöst bleibt, bildet. Man wendet hiebei einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Blei an, sondert nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage aus derselben das Blei durch gewaschenes Schwefelwasserstoffgas und verdampft endlich die geklärte Lösung zur Krystallisation. Auf 1 Gew. Th. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd wird $1\frac{1}{3}$ Th. krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) angewendet, ein Verhältniss, das bei einem geringen Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyde, 1 At. schwefelsaurem Zinkoxyde und 1 At. essigsaurem Bleioxyde entspricht.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen rhomboidalen Tafeln, und bei rascher Krystallisation in seidenartig glänzenden Blättchen, riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt unangenehm zusammenschrumpfend, verwittert an der Luft etwas an der Oberfläche, löst sich in 3 Theilen kaltem, in $\frac{1}{2}$ Theile siedendem Wasser und auch in 30 Theilen Weingeist von 80 p. C. auf. Es besteht aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Essigsäure und 3 At. Krystallisationswasser.

Prüfung. Sie wird in der bei dem Zinkoxyde und beim schwefelsaurem Zinkoxyde angegebenen Weise vorgenommen.

5) Baldriansaures Zinkoxyd.

Zincum oxydatum valerianicum.

$$ZnO + \bar{V}a = 133{,}3.$$

Darstellung. Nach Wittstein löst man 1 Theil Baldriansäure (das 3fache Hydrat) in einem gläsernen Kolben in 180 Theilen Wasser auf, setzt $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaures Zinkoxyd hinzu (am besten im frisch gefällten, noch feuchtem Zustande, wobei jedoch das noch anhängende Wasser zu berücksichtigen ist), digerirt einige Stunden bei ganz gelinder

Wärme im Sandbade, filtrirt nach vollständigem Erkalten und raucht das Filtrat in gelinder Wärme zur Hälfte ab. Man trennt durchs Coliren das abgeschiedene Salz von der noch warmen Lauge, verdunstet letztere fernerhin und trocknet endlich alles in gelinder Wärme.

Das kohlensaure Zinkoxyd wird von der Baldriansäure leicht zersetzt und unter Entwickelung der Kohlensäure gelöst, besonders wenn gelinde Wärme mit einwirkt. Da das gebildete neutrale baldriansaure Zinkoxyd in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heissem, so wird die Lösung auch, nach erfolgter Krystallbildung in derselben, noch warm zur Absonderung der Krystalle colirt.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack, einen Baldrian-ähnlichen Geruch und erfordert 160 Th. kaltes Wasser, aber nur 60 Th. Weingeist von 80 p. C. zu seiner Lösung. Die Lösungen reagiren sauer, trüben sich beim Erwärmen, werden aber nach dem Erkalten wieder klar.

6) Chlorzink. Zinkchlorid. Salzsaures Zinkoxyd.

Zincum chloratum. Chloretum Zinci. Zincum muriaticum.

$$Zn + Cl = 57{,}78.$$

Darstellung. Man löst reines metallisches Zink bis zur Sättigung in Salzsäure auf, digerirt die Lösung hierauf noch 24 Stunden mit etwas Zink, filtrirt und verdampft sie in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne und hebt das dadurch gewonnene weisse Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf. Man kann die trockene Masse auch in einem Porzellantiegel schmelzen, auf eine kalte, trockene Steinfläche, oder auf ein Platinblech ausgiessen, rasch noch warm zerstückeln und in Gläser bringen.

Beim Zusammenkommen von Zink und Salzsäure wird letztere zersetzt, das Chlor derselben bildet mit dem Zinke leichtlösliches Chlorzink, der Wasserstoff aber entweicht gasförmig.

Hat man kein chemisch-reines Zink angewendet, so muss die Lösung in der beim schwefelsauren Zinkoxyde angeführten Weise von fremden Metallen gereiniget werden.

Eigenschaften. Es erscheint entweder als ein weisses, krystallinisches Pulver, oder wenn es geschmolzen worden war, als eine grauweisse Masse, absorbirt an der Luft Wassergas, wird feucht und zerfliesst endlich, ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen ekelhaften metallischen Geschmack.

Prüfung. Sie wird auf metallische Verunreinigungen auf die beim schwefelsauren Zinkoxyde angeführte Art ausgeführt.

7) Cyanzink. Blausaures Zinkoxyd. Zinkcyanid.

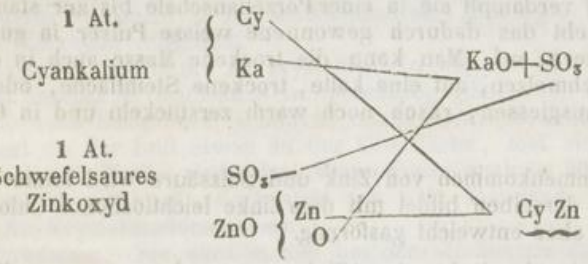
Zincum cyanatum. Zincum hydrocyanicum s. zooticum.

$$Zn + Cy = 58{,}7.$$

Darstellung. Man vermischt eine essigsaure Zinkoxydlösung mit gewässerter Blausäure, sammelt und trocknet das sich abscheidende weisse Pulver und hebt es in trockenen, verschlossenen Gläsern auf. Man kann zu diesem Behuf auch Blausäure auf die beim Artikel Blausäure angegebene Art entwickeln und sogleich in eine essigsaure Zinkauflösung treten lassen. Das Cyan der Blausäure bildet hiebei mit dem Zinke des Zinkoxydes ein in Wasser unlösliches Pulver und fällt zu Boden, der Wasserstoff der Blausäure aber vereinigt sich mit dem Sauerstoffe des Zinkoxydes zu Wasser und die freigewordene Essigsäure bleibt gelöst.

Das Cyanzink lässt sich auch auf dem Wege doppelter Wahlanziehung erlangen, indem man zu einer frisch bereiteten Cyankaliumlösung solange eine Auflösung von reinem schwefelsauren Zinkoxyde bringt, bis dadurch kein Niederschlag mehr erhalten wird, worauf man letzteren durchs Decantiren von der Flüssigkeit trennt, auf einem Filter sammelt, auswäscht und in gelinder Wärme trocknet.

Hiebei vereinigt sich das Cyan der Cyankaliumlösung mit dem Zinke der schwefelsauren Zinkoxydlösung zu Cyanzink, das Kalium aber oxydirt sich durch den aus dem Zinkoxyde frei gewordenen Sauerstoff zu Kali und verbindet sich hierauf mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Cyanzink herausfällt.



(Wasser.)

Eigenschaften. Das Cyanzink ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Es löst sich unter Entbindung von Blausäure leicht in Salzsäure auf und wird beim Erhitzen der Lösung vollständig zersetzt. Hiebei darf sich kein blaues Pulver (Cyaneisen) abscheiden, sonst enthielt das Cyankalium, oder das schwefelsaure Zinkoxyd Eisencyanür oder Eisenoxydul. Die Lösung muss nach der Neutralisation mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffgas einen weissen Niederschlag von Schwefelzink hervorbringen. Aetzammoniakflüssigkeit und Aetzkalilauge lösen das Cyanzink vollständig auf.

8) Cyaneisenzink. Eisenblausaures Zinkoxyd.

Zincum cyanatum ferratum. Zincum ferro-hydrocyanicum.

$$(2\,Ka\,Cy + Fe\,Cy) + 3\,(2\,Zn\,Cy + Fe\,Cy) + 12\,Aq. =$$

Darstellung. Man gibt zu einer Auflösung von 1 Theil krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyd in 20 Theilen Wasser solange eine Auflösung von Kaliumeisencyanür, bis sich kein Niederschlag mehr einstellt, worauf man das erhaltene Präcipitat sammelt, auswäscht und trocknet.

Der Niederschlag ist keine blose Verbindung von Zinkeisencyanür, wie man erwarten sollte, sondern enthält auch Cyankalium und kann als ein Tripelsalz betrachtet werden, bestehend aus 1 At. Kaliumeisencyanür (2 Ka Cy + Fe Cy), 3 At. Zinkeisencyanür 3 (2 Zn Cy + Fe Cy) und 12 At. Wasser. Es werden also beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür mit schwefelsaurem Zinkoxyde in 2 At. des Kaliumeisencyanürs 3 At. Cyankalium durch 3 At. Cyanzink ersetzt.

Eigenschaften. Das Präparat erscheint als ein weisses, lockeres Pulver, ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, wird durch kochende Salzsäure unter Entbindung von Blausäure gelöst und dabei Eisencyanür als blaues Pulver abgeschieden. Wird es in einem Plantinlöffelchen geglüht, so hinterbleibt ein Rückstand, der mit Wasser aufgeweicht, Curcumapapier bräunt, und dessen wässrige Lösung mit Weinsäure einen krystallinisch-körnigen Niederschlag, Weinstein, bildet. Wird das vom Wasser ungelöst zurückgebliebene graue Pulver mit Salzsäure behandelt, so löst es sich auf und lässt mit Eisenoxydreagenzien die bekannten Eisenreactionen wahrnehmen. Durch dieses Verhalten wird besonders das Cyaneisenzink vom reinen Cyanzink, mit welchem es rücksichtlich seiner physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit hat, unterschieden.

C. Cadmiumhaltige Präparate.

Von den Präparaten dieses Metalls ist bisher nur das schwefelsaure Kadmiumoxyd in der Arzneikunde angewendet worden. Die Gewinnung und die wesentlichsten Eigenschaften des Kadmiums und des Kadmiumoxydes sind im 2. Bde. S. 118 angeführt.

1) Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Cadmium sulphuricum oxydatum.

$$CdO + SO_3 + 4\,Aq. = 140{,}02.$$

Darstellung. Hat man über Kadmiumoxyd, oder über kohlensaures Kadmiumoxyd zu verfügen*), so löst man es in einer Porzellan-

*) Das erstere ist ein braungelbes, das zweite ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

schale bei schwacher Wärme in verdünnter Schwefelsäure bis zur Sättigung der letzteren auf, filtrirt und befördert die Solution durch Verdampfen und ruhiges Hinstellen zur Krystallisation. Wendet man aber metallisches Kadmium an, so muss die verdünnte Schwefelsäure längere Zeit darauf einwirken, bevor es sich auflöst. Es wird hiebei Wasserstoffgas entbunden, indem sich Wasser zersetzt und seinen Sauerstoff dem Kadmium abgibt, Kadmiumoxyd bildet, das sich hierauf mit der Schwefelsäure vereinigt. Die Oxydation und Auflösung des Kadmiums in Schwefelsäure wird sehr befördert, wenn man dasselbe mit einem Platinstreifen in Berührung bringt und dadurch eine galvanische Kette bildet.

Eigenschaften. Es bildet grosse prismatische Krystalle, wasserhelle, rhombische Säulen, efflorescirt an der Luft, ist unlöslich in Weingeist, aber leichtlöslich in Wasser, besitzt einen herben, metallischen Geschmack und wird aus seiner Auflösung durch kohlensaures Ammoniak in Gestalt eines weissen, zarten Pulvers, als kohlensaures Kadmiumoxyd präcipitirt, das nach dem Trocknen beim Glühen seine Kohlensäure verliert und reines Kadmiumoxyd von brauner Farbe hinterlässt.

Prüfung. Wenn es Zinkoxyd enthält, so setzt man einer Lösung des schwefelsauren Kadmiumoxydes etwas Schwefelsäure zu und fällt hierauf das Kadmium durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelkadmium, filtrirt die Lösung vom Niederschlage ab, neutralisirt sie möglichst mit Ammoniak und fügt hierauf schwefelwasserstoffiges Schwefelammonium hinzu, wodurch das Zink als weisses Schwefelzink niedergeschlagen wird.

D. Arsenhaltige Präparate.

Die wesentlichsten Eigenschaften des Arsenmetalls, der arsenigen Säure, der Arsensäure und der Schwefelungsstufen des Arsens, nebst den Reagentien für dieses Metall, so wie die Methoden zu seiner Ermittelung und quantitativen Bestimmung, sind im 2. Bde. S. 119 und 120, und im 3. Bde. S. 90—99 angeführt worden, worauf ich hier verweise, um Wiederholungen zu vermeiden.

1) Arsenigsaures Kali. Fowlers Arseniklösung.

Kali arsenicosum. Solutio arsenicalis Fowleri.

$$As_2 O_3 + 2 KaO = 193,7.$$

Darstellung. Das reine arsenigsaure Kali ist nicht officinell, es bildet aber den wirksamen Bestandtheil der Fowler'schen Arseniklösung, weshalb es nicht ganz übergangen werden durfte.

Wenn man in eine verdünnte und in einer Porzellanschale erwärmte Aetzkalilösung solange gepulverte arsenige Säure einträgt, als dieselbe noch etwas auflöst, die Lösung sodann filtrirt und zur Trockne verdunstet, so bekömmt man ein weisses, amorphes Salz von scharfem Geschmack, das ziemlich leichtlöslich in Wasser ist und das arsenigsaure

Kali darstellt. Durch die im 3. Bd. S. 90 und 91 angeführten Reagentien wird die arsenige Säure, sowie durch Weinsäure das Kali in dieser Verbindung nachgewiesen.

Die Fowlersche Solution besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen einen verschiedenen Gehalt an arseniger Säure und wird auch aus abweichenden Verhältnissen von Kali und arseniger Säure dargestellt.

Nach der preussischen, sächsischen und hessischen Pharmacopöe werden 64 Gran arsenige Säure und 64 Gran reines kohlensaures Kali bis zur vollständigen Lösung mit der erforderlichen Menge Wasser gekocht, und wenn es nothwendig ist, nach dem Erkalten filtrirt. Dieser Lösung wird hierauf eine halbe Unze zusammengesetzter Angelicaspiritus zugesetzt und endlich so viel Wasser, bis das Gesammtgewicht 12 Unzen beträgt.

Der Gehalt an arseniger Säure beträgt nach dieser Vorschrift in 90 Granen der Flüssigkeit 1 Gran. Nach den Vorschriften der hamburger, schleswig-holsteinischen, londoner und americanischen Pharmacopöe enthält die Fowler'sche Solution in 120 Gran nur 1 Gran arsenige Säure, nach der pariser nur $^1/_{200}$, nach der schwedischen $^1/_{96}$, nach der bayerischen $^1/_{100}$.

E. Antimonhaltige Präparate.

1) Reines Antimon.

Stibium purum.

Sb = 64,62.

Darstellung. Die Herstellung eines reinen Antimonmetalls ist mühsam, weil das natürliche Schwefelantimon Kupfer, Eisen und Arsen enthält und besonders von Arsen nur schwer zu trennen ist. Man muss deshalb das zuerst beim Schmelzen des Schwefelantimons mit Eisenfeile erhaltene unreine Antimonmetall noch mehrere Male mit kohlensaurem Natron schmelzen, um die letzten Antheile vom Arsen zu trennen. Für technische Zwecke schmilzt man das schwarze Schwefelantimon mit der Hälfte seines Gewichtes Eisenfeile, und setzt der schmelzenden Masse hierauf $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Schwefelantimons trockenen Salpeter zu. Nach dem Erkalten findet man am Boden des Tiegels das Antimon in einen Klumpen zusammen geschmolzen, den man ehemals Regulus antimonii martialis nannte.

Bei dieser Schmelzung wird Schwefeleisen gebildet, durch den hinzugefügten Salpeter aber wird Kupfer und Arsen oxydirt; ersteres wird als Kupferoxyd abgeschieden, letzterer aber in arsenige Säure verwandelt, vereinigt sich mit dem Kali und bleibt in der über dem Antimonmetall befindlichen Schlacke als arsenigsaures Kali zurück.

16 Theile dieses unreinen, noch Schwefelantimon, Schwefeleisen, Kupfer und Arsen haltigen Antimons werden nun mit 2 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron im gepulverten Zustande gemengt und das Gemeng von Neuem geschmolzen, eine Stunde lang im Flusse

erhalten, und nach dem Erkalten die Schlacke von dem darunter liegenden Metall befreit. Hiebei wird dem Schwefelantimon noch der letzte Rest von Schwefel entzogen, die Metalle werden oxydirt, die Oxyde aber nebst dem Schwefeleisen, Schwefelnatrium und dem arsenigsauren Kali in der Schlacke abgesondert. Es können hiezu Graphit- oder hessische Schmelztiegel angewendet werden. Das erhaltene Antimonmetall wird nun zum zweiten Male mit 1 Theil kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und muss wohl auch noch zum 3. und 4ten Male auf gleiche Weise behandelt werden, um die letzten Spuren von Arsen zu entfernen, die man an dem knoblauchartigen Geruche erkennt, wenn etwas davon auf Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen wird.

Eigenschaften. Es besitzt eine beinahe silberweisse Farbe, ein blättriges Gefüge, einen beträchtlichen Glanz, zeigt auf der Oberfläche, wenn es nach dem Schmelzen ruhig erkalten konnte, einen krystallinischen, strahligen Stern, auch kleine octaëdrische Flächen, ist sehr spröde und lässt sich pulvern. Es schmilzt bei 432°C. kocht zwar erst in der Weissglühhitze, verdampft aber schon in der Rothglühhitze, und bildet beim Zutritt der Luft weisse dicke Dämpfe von Antimonoxyd, die sich in weissen, glänzenden Nadeln an kalten Gegenständen, sowie auf dem erkaltenden Antimon selbst zum Theil verdichten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich luftbeständig und besitzt ein spec. Gew. von 6,71. Das beste Lösungmittel des Antimons ist Königswasser. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, aber nicht aufgelöst.

Prüfung. Ein reines Antimonmetall muss sich beim Erhitzen vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigen und dabei keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, sonst enthält es Arsen oder andere nicht flüchtige Metalle. Kupfer, Eisen, Blei und Arsen können erkannt werden, wenn man gepulvertes Antimon mit verdünnter Salpetersäure übergiesst, die Einwirkung der Säure durch Wärme unterstützt, die Flüssigkeit sodann von dem weissen Antimonoxyde abfiltrirt, und hierauf in mehreren Abtheilungen mit schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Silberoxyde, Kaliumeisencyanür und Schwefelcyankalium prüft. Ein weisser Niederschlag mit dem ersten zeigt Blei, ein gelber mit dem zweiten arsenige Säure, ein rothbrauner mit dem dritten Kupfer, und ein blauer mit dem vierten Eisen an.

2) Antimonoxyd. Spiessglanzoxyd.

Stibium oxydatum.

$$Sb_2 O_3 + Aq. = 162,24.$$

Darstellung. Unter den verschiedenen Methoden zur Darstellung des Antimonoxyds, die ein mehr oder weniger reines Antimonoxyd liefern, ist die folgende Methode die bequemste, billigste, und liefert nach Wittstein das reinste Präparat.

Man übergiesst in einem Kolben 12 Theile rohes Schwefelantimon mit 48 Theilen roher Salzsäure von 1,30 sp. G., erwärmt den Kolben im Sandbade, fügt sodann nach und nach 6 Theile Salpetersäure von 1,20 sp. G. hinzu und digerirt solange, bis im obern Theile des Kolbens

keine rothbrauuen Dämpfe mehr wahrgenommen werden, worauf man die Solution erkalten lässt. Man vermischt sie nun unter Umrühren mit etwa 24 Theilen, oder mit soviel destillirtem Wasser, als dieselbe, ohne milchig zu werden, aufnehmen kann und filtrirt sie. Das Filtrat giesst man jetzt in ein Gefäss, in welchem sich gegen 400—500 Theile Wasser befinden, rührt es mit diesem gut zusammen, lässt absetzen, und entfernt hierauf die Flüssigkeit vom Niederschlage, übergiesst ihn abermals mit Wasser und lässt absetzen, und wiederholt dieses Auswaschen so lange, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt und durch Schwefelcyankalium keine Röthung mehr erleidet.

Der auf diese Weise vollständig ausgewaschene weisse, breiige Niederschlag wird in einer Porzellanschale noch mit 2 Theilen zerriebenem krystallisirten kohlensauren Natron digerirt, hierauf solange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf salpetersaures Silber reagirt, endlich auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet. Er enthält ohngefähr 9 Theile Antimonoxydhydrat.

Bei dieser Behandlung wird das Schwefelantimon unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas in Antimonchlorid verwandelt. Die im rohen Schwefelantimon befindlichen Schwefelmetalle, als Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelarsen werden aber ebenfalls zersetzt und in Chloride verwandelt. Da sich nun das Antimonchlorid beim Vermischen mit einer grossen Menge Wasser vollständig zersetzt, dergestalt, dass unter Wasserzerlegung Antimonoxyd und Salzsäure gebildet wird, wobei das Antimonoxyd als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver zu Boden fällt, so können die andern Chloride und die Salzsäure durchs Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt werden, da sie durch dasselbe keine Zersetzung erleiden.

Der Niederschlag ist noch ein basisches Salz, besteht aus 9—10 p. C. Antimonchlorid und 90—91 p. C. Antimonoxydhydrat, und entspricht nach Wittsteins Untersuchungen nahezu der Formel 13 $(Sb_2 O_3 + HO) + Sb_2 Cl_5$. Durchs Digeriren desselben im noch nassen, breiigen Zustande mit kohlensaurem Natron, wird das Antimonchlorid zersetzt, es entsteht Chlornatrium und Antimonoxyd, letzteres vereinigt sich als Hydrat mit dem übrigen, ersteres aber bleibt gelöst und wird mit dem etwa zuviel angewandten kohlensauren Natron durchs Auswaschen mit Wasser entfernt. Wenn das rohe Schwefelantimon Blei enthält, so wird es ebenfalls in Bleichlorid verwandelt, fällt aber als solches, wegen seiner Schwerlöslichkeit, beim Vermischen der ganzen Solution mit Wasser bis zur anfangenden Trübung heraus und kann gesondert werden.

Eigenschaften. Das Antimonoxydhydrat besitzt eine weisse Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und in Weinsäure, verliert beim Erhitzen sein Hydratwasser, erscheint während des Glühens in einer pyrochemischen Glasröhre gelb, lässt sich sublimiren, und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische weisse Masse. An der Luft verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und oxydirt sich zu antimoniger Säure $= Sb_2 O_4$. Die Lösung in Salzsäure wird beim Vermischen mit

Wasser in oben beschriebener Weise wieder zersetzt, die Lösung in Weinsäure lässt sich jedoch ohne Zersetzung mit Wasser vermischen.

Prüfung. Ein reines Antimonoxyd muss die angeführten Eigenschaften besitzen und damit geschütteltes Wasser darf weder sauer noch basisch reagiren, auch eine salpetersaure Silberauflösung nicht trüben und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, sonst enthält es noch Antimonchlorid und ist nicht mit kohlensaurem Natron digerirt worden, oder es war nach der Digestion damit nicht gehörig ausgewaschen worden und enthält Kochsalz oder kohlensaures Natron. Auf Verunreinigungen mit Metallen wird es auf die beim Antimonmetall beschriebene Weise geprüft. Seine Lösung in Weinsäure und in Salzsäure, besonders wenn man letztere mit Weinsäure versetzt hat, um die Zersetzung beim Verdünnen mit Wasser zu vermeiden, wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt und Schwefelantimon von braunrother Farbe (Kermes minerale) daraus abgeschieden.

3) Antimonige Säure. Gewaschenes schweisstreibendes Spiessglanzoxyd.

Antimonium diaphoreticum ablutum. Acidum stibiosum.

$$Sb_2 O_4 = 145,24.$$

Darstellung. Das Antimon bildet, wie Bd. 2. S. 121 bemerkt worden ist, ausser dem beschriebenen Oxyde, mit Sauerstoff auch zwei Säuren, Antimonige- und Antimonsäure. Im reinen isolirten Zustande sind diese Säuren nicht officinell, sie kommen aber beide und besonders die antimonige Säure in einem jetzt wohl, wegen seiner unsichern Wirkung wenig gebraucht werdenden Präparate, in dem Antimonium diaphoreticum vor.

Soll dasselbe rein und möglichst gleichförmig in seiner Zusammensetzung ausfallen, so trägt man eine Mischung, aus 1 Theile fein gepulvertem reinen Antimonmetall mit $2^1/_4$ Theilen trocknem Salpeter löffelweis in einen glühenden, hessischen Schmelztiegel und lässt die Masse nach der Verpuffung noch eine halbe Stunde lang rothglühen. Sie wird hierauf noch heiss mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten möglichst fein zerrieben, mit Wasser übergossen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und eine Zeit lang unter öfterem Umrühren digerirt. Endlich wird das weisse Pulver solange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf salpetersauren Baryt reagirt und hierauf getrocknet.

Beim Verpuffen der oben genannten Mischung wird das Antimon durch den Sauerstoff der sich dabei zersetzenden Salpetersäure zu Antimoniger- und zu Antimonsäure oxydirt, und durch Vereinigung dieser Säuren mit dem aus dem Salpeter freigewordenen Kali wird antimonig- u. antimonsaures Kali gebildet. Wird die verpuffte Masse nachher mit gewässerter Schwefelsäure digerirt, so werden diese Verbindungen wieder zersetzt, die Antimonige- und die Antimonsäure scheiden sich als weisse, in Wasser unauflösliche Hydrate ab, das gebildete

schwefelsaure Kali und der vielleicht noch vorhandene partiell zersetzte Salpeter aber werden durchs Auswaschen mit Wasser entfernt.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses von Antimon und Salpeter wird das Antimon grösstentheils in antimonige Säure verwandelt; wird die Quantität des Salpeters verdoppelt, so wird das Antimon in Antimonsäure-, und wird sie bedeutend vermindert, nur in Antimonoxyd verwandelt. Ehemals wendete man ein unreines Antimonmetall, oder auch wohl nur das rohe Schwefelantimon an. Hob man die verpuffte Masse im noch unausgewaschenen Zustande auf, so wurde sie Antimonium diaphoreticum non ablutum genannt. Es ist begreiflich, dass nach diesen alten Methoden Präparate von sehr unsicherer Wirkung erhalten werden mussten, Präparate, die ausser den Oxyden der beim reinen Antimon angeführten, im rohen Schwefelantimon enthaltenen Metalle, auch noch das heftiges Erbrechen erregende Antimonoxyd enthalten konnten.

Eigenschaften. Das Antimonium diaphoreticum ablutum nach vorstehender Methode bereitet, ist ein Gemeng von den Hydraten der beiden Säuren, jedoch im überwiegenden Verhältniss von antimoniger Säure und enthält gewöhnlich noch etwas unzersetztes antimonigsaures und antimonsaures Kali. Es erscheint als ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver und kann durch anhaltendes Glühen ganz in antimonige Säure verwandelt werden, da die Antimonsäure hiedurch in antimonige Säure übergeführt wird.

4) Flüssiges Antimonchlorid. Saures salzsaures Antimonchlorid.

Liquor Stibii chlorati. Stibium chloratum hydrochloricum.

$$Sb_2\,Cl_3 + x\,ClH + x\,Aq.$$

Darstellung. Man bereitete früher ein Antimonchlorid durch Destillation eines Gemengs von Quecksilberchlorid mit Antimonmetall oder mit Schwefelantimon, das eine butterähnliche Consistenz besass und Spiessglanzbutter, Butyrum antimonii, genannt wurde. Jetzt wendet man ein Präparat an, das als ein saures Antimonchlorid zu betrachten ist und tropfbarflüssig erscheint.

Man löst reines Antimonoxyd in Salzsäure und setzt der Lösung so viel Wasser zu, bis sie das in der Landespharmacopöe bestimmte specifische Gewicht erlangt hat. Beim Behandeln des Antimonoxydes mit Salzsäure entsteht durch wechselseitige Zersetzung Antimonchlorid und Wasser. Es erfolgt aber erst die vollständige Bildung und Lösung des Antimonchlorids bei einem Ueberschusse von Salzsäure, so dass also dadurch ein saures Chloridsalz gebildet wird. Diese Lösung ist specifisch schwerer, also concentrirter, als sie von den Pharmacopöen verlangt wird und wird deshalb noch mit der erforderlichen Menge Wasser vermischt. Erhitzt man die concentrirte Lösung in einer Retorte und wechselt die Vorlage, wenn ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit auf einem kalten Körper erstarrt, mit einer andern, so geht

bei fortgesetzter Destillation wasserfreies Antimonchlorid (Butyrum antimonii) über.

Wenn man 1 Theil gepulvertes rohes Schwefelantimon in 4 Theilen Salzsäure unter Mitwirkung von ½ Th. Salpetersäure auf die beim Antimonoxyde angezeigte Weise auflöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in einer Retorte so weit abdestillirt, bis ein Tropfen auf einer kalten Fläche erstarrt, sodann die Vorlage wechselt und beinahe bis zur Trockene fortdestillirt, so bekömmt man in diesem Destillate ebenfalls ein reines Antimonchlorid, das man entweder für sich aufbewahren, oder mit Salzsäure versetzen und so weit mit Wasser verdünnen kann, bis die Flüssigkeit das vorgeschriebene spec. Gewicht zeigt.

Die Chloride des Kupfers, Bleies und Eisens bleiben bei diesem Verfahren in der Retorte zurück, das Arsenchlorid ist aber in der ersten Vorlage, da es sehr flüchtig ist, nebst der freien Salzsäure enthalten.

Eigenschaften. Das reine wasserfreie Antimonchlorid ist eine durchscheinende, farblose Krystallmasse, die schon bei 72° C. zu einem durchsichtigen Oele schmilzt, bei 230° C. siedet, destillirt werden kann und nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. An der Luft absorbirt es Feuchtigkeit, mit Wasser zusammengebracht zerfällt es in Antimonoxydhydrat, etwas Antimonchlorid und Salzsäure. Das Antimonoxydhydrat fällt in Verbindung mit Antimonchlorid $= 13\ (Sb_2O_3) + Sb_2Cl_3$ heraus und wurde früher mit dem Namen Algarothpulver, Pulvis Algarothi, belegt.

Das saure salzsaure Antimonchlorid bildet eine farblose, sehr ätzend wirkende Flüssigkeit, die erst beim Vermischen mit vielem Wasser in gleicher Weise wie das reine Antimonchlorid milchig getrübt und zersetzt wird. Es ist eine Lösung von Antimonchlorid in gewässerter Salzsäure und wird deshalb mit der Formel $Sb_2Cl_3 + x\ ClH + x\ Aq.$ bezeichnet, während das wasserfreie Antimonchlorid aus 2 At. Stibium und 3 At. Chlor besteht und durch die Forme $Sb\ Cl_3 = 235{,}65$ ausgedrückt wird.

5) Schwarzes Schwefelantimon.

Stibium sulphuratum nigrum.

$$Sb_2S_3 = 177{,}60.$$

Darstellung. Das schwarze Schwefelantimon kömmt in der Natur als Grauspiesglanzerz häufig vor und wird im Grossen von Gangarten von Quarz, Kalkspath, Schwerspath etc. dadurch abgeschieden, dass man das gepochte Erz in Töpfen mit einem durchlöcherten Boden, die man auf andere stellt, ausschmilzt. Die Gangart bleibt im oberen Topfe zurück, das leichtschmelzbare Grauspiesglanzerz sickert dagegen durch die im Boden befindlichen Oeffnungen in das darunter befindliche Gefäss und erstarrt daselbst zu einer grauschwarzen, nadelförmig krystallisirten Masse, die einen metallischen Glanz besitzt, stark abfärbt und sich leicht pulvern lässt. Es wird in abgestutzten Kugeln, von der Form der Gefässe herrührend, unter den Namen schwarzes Schwefelspies-

glanz, rohes Schwefelantimon, Antimonium crudum, in den Handel gebracht.

Zum Arzneigebrauche darf es nicht angewendet werden, da es Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelarsen enthält. Zu diesem Behufe muss das Schwefelantimon durchs Zusammenschmelzen von reinem Antimonmetall und Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel besonders dargestellt werden. Man gibt eine Mischung von $2^3/_4$ Theilen fein gepulvertem reinen Antimon mit 1 Th. Schwefelblumen in einen Schmelztiegel, drückt das Pulver ziemlich stark zusammen und bedeckt es mit einer Lage von verknistertem Kochsalz, den Tiegel aber mit einem gutschliessenden Deckel und erhitzt ihn eine halbe Stunde lang bis zum Rothglühen.

Schwefel und Antimon verbinden sich hiebei leicht mit einander, und bilden nach dem Erkalten eine strahlig krystallinische Masse, die man von der geschmolzenen Kochsalzdecke durch Wasser, so wie von etwas Antimonmetall, das gewöhnlich unten ansitzt, durch einen Hammerschlag trennt. Die Bedeckung mit Kochsalz soll theils das Hinzukommen der Luft, theils das Entweichen von Schwefel verhindern.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Art erhaltene schwarze Schwefelantimon lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, hat ein spec. Gewicht von 4,6, besteht aus 2 At. Antimon und 3 At. Schwefel und wird im fein gepulverten Zustande unter den Namen Antimonium sulphuratum nigrum laevigatum s. praeparatum verordnet. Man verwandelte dasselbe früher auf einem Präparirsteine unter einem Zusatz von Wasser in ein zartes unfühlbares Pulver.

Prüfung. Wenn es mit reinen Materialien dargestellt worden war, so ist eine Prüfung unnütz, das mit Wasser auf dem Präparirsteine erhaltene Präparat enthält jedoch nicht selten etwas Antimonoxyd, das sich dabei gebildet hat. Wenn man es mit Wasser und etwas saurem weinsauren Kali kocht, so wird das Antimonoxyd gelöst und kann in der filtrirten Flüssigkeit an dem orangefarbenen Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffgas hervorgerufen wird. Oxydfreies Schwefelantimon verhält sich gegen eine Weinsteinlösung indifferent. Es ist deshalb angemessener das Präparat nicht mit Wasser auf dem Präparirsteine, sondern durchs Pulvern und Absieben durch ein feines Florsieb herzustellen.

6) Rothbraunes Schwefelantimon. Mineralkermes.

Stibium sulphuratum rubeum. Kermes minerale.

$$Sb_2S_3 + Aq. = 186{,}60.$$

Darstellung. Man bekommt, je nach den zur Darstellung dieses Präparates gegebenen Vorschriften, einen antimonoxydfreien, oder einen mehr oder weniger antimonoxydhaltigen und mithin auch mit verschiedenen Wirkungen auf den Organismus begabten Mineralkermes, Es ist sicherlich am zweckmässigsten das Präparat oxydfrei herzustellen, da das Antimonoxyd so energische, brechenerregende Wirkungen besitzt.

Ein rothbraunes Schwefelantimon frei von Antimonoxyd gewinnt man auf folgende Weise:

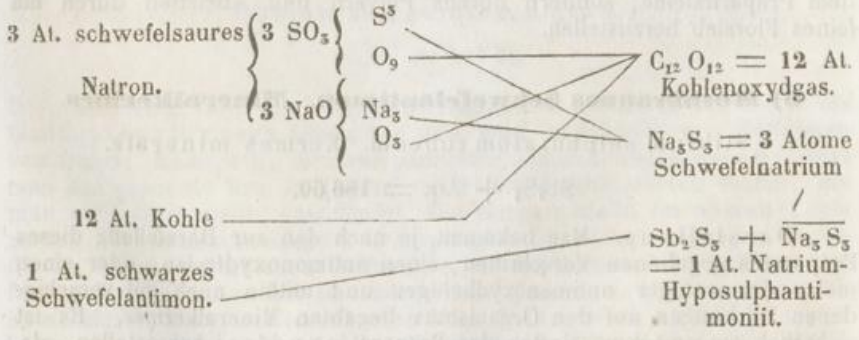
Man schmilzt ein Gemeng von 8 Theilen trockenem gepulverten schwefelsauren Natron mit 6 Theilen schwarzem Schwefelantimon und $2^1/_2$ Theilen Holzkohlenpulver in einem gut bedeckten, zu zwei Drittheilen damit angefüllten Graphit- oder hessischen Schmelztiegel, giesst die rothglühende Masse, wenn sie vollkommen ruhig fliesst, in einen trockenen, eisernen Mörser, pulvert sie gröblich und kocht sie hierauf in einem eisernen Kessel mit ihrer 30—40fachen Gewichtsmenge Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang, worauf man siedend heiss filtrirt, das Filtrat noch mit etwa 150 Theilen Wasser verdünnt und endlich zu dieser Flüssigkeit, so lange sich noch ein Niederschlag einstellt, unter stetem Umrühren, gewässerte reine Schwefelsäure gibt. Man sondert sodann durchs Sedimentiren den Niederschlag von der Flüssigkeit, wäscht ihn gehörig aus und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Das obige Mischungsverhältniss entspricht nahe 1 At. Schwefelantimon, 3 At. schwefelsaurem Natron und 12 At. Kohle. Beim Schmelzen wird das schwefelsaure Natron durch die Kohle desoxydirt, es entstehen 12 At. Kohlenoxydgas, welche bei ihrem Entweichen ein Aufschäumen der Masse veranlassen, und 3 At. Schwefelnatrium. Letztere vereinigen sich mit dem Schwefelantimon, das in diesem Processe nicht zersetzt wird, zu einem Schwefelsalze, dem Natrium-Hyposulphantimoniit $= Sb_2S_3 + 3\ NaS$, das leicht löslich in Wasser ist und durch Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure dergestalt zersetzt wird, dass sich unter Wasserzerlegung 3 At. schwefelsaures Natron und 3 At. Schwefelwasserstoffgas bilden, während gleichzeitig das Schwefelantimon in Verbindung mit 1 Atom Wasser, in Gestalt eines lockeren, rothbraunen Pulvers $= Sb_2S_3 + Aq.$ herausfällt.

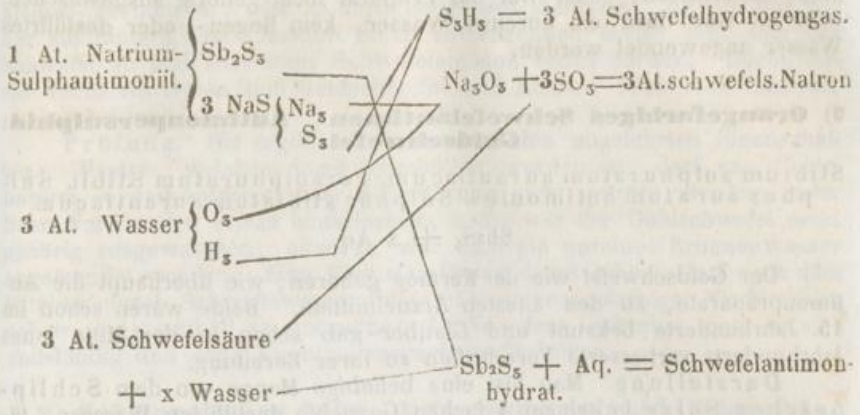
Wegen der bedeutenden Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ist die Präcipitation im Freien, oder unter einem Schornsteine vorzunehmen.

Das Schema A versinnlicht den Vorgang beim Schmelzen, das Schema B aber bei der Präcipitation:

A.



B.



Ein antimonoxydfreies Schwefelantimon gewinnt man auch durch Präcipitation einer Brechweinsteinlösung, oder einer mit Weinsäure versetzten Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoffgas; allein der aus Brechweinstein gefällte Kermes lässt sich nur mühsam von dem auftretenden sauren weinsauren Kali durchs Auswaschen sondern und der aus der Antimonchloridlösung bereitete enthält etwas basisches Antimonchlorid. Wenn man schwarzes Schwefelantimon mit kohlensaurer Natron- oder Kalilösung kocht, hierauf noch siedend heiss filtrirt und das Filtrat in Gefässe mit kaltem Wasser gelangen lässt, so scheidet sich ebenfalls ein Kermes ab, der aber neben Antimonoxyd auch Spuren von Kali oder Natron enthält.

Eigenschaften. Das braunrothe Schwefelantimon ist ein zartes, geruch- und geschmackloses, dunkel braunrothes Pulver, unauflöslich in Wasser und Weingeist, löslich dagegen in Aetzlauge, so wie in Salzsäure. In letzterer löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf und die Auflösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. In einer pyrochemischen Glasröhre langsam erhitzt, entweicht zuerst das Wasser und beschlägt den vordern Theil der Glasröhre, hierauf schmilzt das Pulver zu schwarzem Schwefelantimon zusammen und es legt sich eine Spur von Schwefel vor der erhitzten Stelle an, indem sich etwas Schwefelantimon dabei zersetzt.

Prüfung. Die angeführten Eigenschaften zeigen schon die Reinheit des Präparates an. Sondert sich beim Erhitzen in der Glasröhre viel Schwefel ab, so enthält dasselbe noch eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, die hier in Schwefel und schwarzes Schwefelantimon zerfällt. Gibt eine Lösung von Weinsäure, die man damit erhitzt hat, durch Schwefelwasserstoffgas einen rothbraunen Niederschlag, so enthielt der Kermes Antimonoxyd, das von der Weinsäure gelöst wurde; denn Schwefelantimon wird von dieser Säure nicht zersetzt. Vor dem Löthrohre auf Kohle muss der Kermes sich vollständig verflüchtigen und keinen knoblauchartigen Geruch verbreiten, sonst enthält er Schwefelar-

sen. Damit geschütteltes Wasser darf beim Verdampfen keine Salzrückstand hinterlassen, sonst war das Präparat nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Wasser, kein Regen- oder destillirtes Wasser angewendet worden.

7) Orangefarbiges Schwefelantimon. Antimonpersulphid. Goldschwefel.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Persulphuretum Stibii. Sulphur auratum antimonii s. Sulphur stibiatum aurantiacum.

$$Sb_2S_5 + x\ Aq.$$

Der Goldschwefel wie der Kermes gehören, wie überhaupt die Antimonpräparate, zu den ältesten Arzneimitteln. Beide waren schon im 15. Jahrhunderte bekannt und Glauber gab schon in der Mitte jenes Jahrhunderts verbesserte Vorschriften zu ihrer Bereitung.

Darstellung. Man löst eine beliebige Menge von dem Schlippeschen Salze in seinem 4 fachen Gewichte destillirten Wassern, filtrirt die Lösung, vermischt sie hierauf mit ihrem 10fachen Volumen Wasser, und fügt endlich in kleinen Portionen, unter stetem Umrühren, so lange verdünnte, arsenfreie Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit sauer reagirt. Wenn sich durchs Decantiren der orangefarbige Niederschlag abgelagert hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit entfernt, neues Wasser aufgegossen, und diese Operation mehrmals wiederholt, worauf man ihn endlich auf ein Filter, bei grossen Quantitäten in Spitzbeutel gibt und solange mit reinem Regen- oder destillirtem Wasser auswäscht, bis dasselbe von einer Chlorbariumlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird sodann schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet.

Das Schlippesche Salz oder das Schwefelnatrium-Antimonpersulphid enthält in seinem krystallisirten Zustande 3 At. Schwefelnatrium, 1 At. Antimonpersulphid und 18 At. Krystallisationswasser $= 3\ NaS + Sb_2S_5 + 18\ Aq$. Wird es zuerst in seiner 4fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, bei möglichster Abhaltung der Luft filtrirt und das Filtrat hierauf erst mit einer grösseren Quantität Wasser vermischt, so bekömmt man eine klare Lösung, die ein gleichförmiges reines Präcipitat beim Hinzufügen von Schwefelsäure liefert. Wie beim Kermes bereits erläutert worden, wird auch hier unter Wasserzersetzung das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron verwandelt und das Antimonpersulphid fällt in Verbindung mit Wasser als Goldschwefel zu Boden.

Eigenschaften. Der Goldschwefel bildet ein orangefarbiges, zartes geruch- und geschmackloses Pulver. Er löst sich vollkommen in Kalilauge und in Aetzammoniakflüssigkeit auf. Durch concentrirte Salzsäure wird er beim Erhitzen in Schwefel und Antimonsulphid zersetzt, ersterer scheidet sich ab, letzteres aber löst sich in Salzsäure und bildet Schwefelwasserstoffgas und Antimonchlorid. Verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf Goldschwefel ein, auch ist er völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre zerfällt er in schwarzes Schwefelantimon und in Schwefel. Zuerst scheidet sich

Wasser ab und legt sich im vordersten offenen Ende der Glasröhre in kleinen Tropfen an, oder es verflüchtigt sich theilweise; unmittelbar vor der am hintern geschlossenen Ende schmelzenden Masse legt sich der Schwefel an und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück. Durch dieses Verhalten lassen sich Goldschwefel und Kermes leicht von einander unterscheiden.

Prüfung. Sie ergibt sich schon aus den angeführten Eigenschaften. Wasser, welches damit geschüttelt worden ist, darf von Chlorbarium — und salpetersaurer Silberlösung nicht getrübt werden, oder beim Verdampfen etwas hinterlassen, sonst war der Goldschwefel nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Brunnenwasser angewendet worden. Eine Weinsteinlösung damit erhitzt, darf nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffgas keinen orangefarbigen Niederschlag geben, sonst enthält er Antimonoxyd. Vor dem Löthrohre muss er sich vollständig und ohne Knoblauchgeruch verflüchtigen.

8) Schlippe'sches Salz. Antimonpersulphid-Schwefelnatrium. Schwefelantimon-Schwefelnatrium.

Sal Schlippianum. Sulphuretum Natrii et Stibii. Natrium sulphantimoniatum.

$$3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq. = 489{,}23.$$

Darstellung. Dieses Salz wurde vom Apotheker Schlippe entdeckt und wird auf folgende Weise dargestellt. Man kocht die Behufs der Darstellung des Mineralkermes (s. d. Artikel) erhaltene geschmolzene und gepulverte Masse mit 30 Theilen Wasser in einem eisernen Kessel unter Zusatz von $1^1/_2$ Gewichtstheilen Schwefelblumen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, filtrirt hierauf noch siedend heiss, und verdampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale so weit, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten zu krystallisiren beginnt. Sie wird nun abermals heiss filtrirt und in einer gut bedeckten Schale mehrere Tage lang an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle lässt man in einem bedeckten Trichter abtropfen, trocknet sie zwischen Fliesspapier möglichst ab und hebt sie in sehr gut verschlossenen Gläsern auf, wenn man sie nicht zur Bereitung des Goldschwefels sogleich zu benutzen wünscht. Die noch übrige Lauge wird abermals verdunstet, die Krystalle werden in gleicher Weise behandelt, die Mutterlauge aber giesst man weg.

Beim Artikel Mineralkermes ist bereits angeführt worden, dass die Lösung der geschmolzenen Masse eine Verbindung von 3 At. Schwefelnatrium mit 1 At. Antimonsulphid $= 3\ NaS + Sb_2\ S_3$ enthält. Werden nun noch $1^1/_2$ Gewichtstheile Schwefel hinzugefügt, eine Gewichtsmenge, die im Verhältniss der angewandten Ingredienzien nahe 2 At. Schwefel entspricht, so wird dieser Schwefel, ohne dass dabei eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet würde, vom Schwefelantimon aufgenommen, es wird dieses in Antimonpersulphid $= Sb_2\ S_5$ verwandelt und krystallisirt nun in Verbindung mit den 3 At. Schwefelnatrium und 18 At. Wasser nach dem Verdampfen und Erkalten der Lösung heraus, so dass also dieses von Schlippe zuerst dargestellte Salz durch die Formel $3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq.$ ausgedrückt werden

muss. Die nicht mehr krystallisirende Lauge wird weggegossen, weil sie Schwefelarsen enthält. Andere im angewandten rohen Schwefelantimon vorhandene Metalle als Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. wurden schon beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser abgeschieden und durchs Filtriren der Lauge beseitigt. Es ergibt sich hieraus, dass man aus dem Schlippe'schen Salze einen von andern Metallen freien und reinen Goldschwefel erhalten muss.

Eigenschaften. Das Schlippe'sche Salz krystallisirt in ziemlich grossen Tetraëdern, die einen Stich ins Gelbliche haben, sich leicht in heissem Wasser lösen, von kaltem Wasser 4 Theile zur Lösung erfordern, an der Luft sich zersetzen und deshalb in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden müssen. Man kann es als ein basisches Schwefelsalz betrachten, in welchem das Schwefelantimonpersulphid die Function der Säure, das Schwefelnatrium aber die der Basis vertritt. Eine Auflösung des Salzes wird durch gewässerte Säuren zersetzt und Goldschwefel präcipitirt.

9) Spiessglanzseife.

Sapo stibiatus s. antimonialis.

Darstellung. Die Spiessglanzseife gehört zu den veralteten und mit Recht gar nicht mehr oder nur selten angewendet werdenden Arzneimitteln, da sie nach den verschiedenen Vorschriften dargestellt, nicht nur verschieden constituirt ist, sondern sich auch sehr bald zersetzt und deshalb nur in geringer Menge vorräthig gehalten werden darf.

Nach den meisten Vorschriften wird 1 Theil Goldschwefel in heisser Aetzlauge gelöst, wozu 3 Theile Lauge von 1,333 sp. G. erforderlich sind, worauf man die Lösung mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, filtrirt, in dem Filtrate 6 Theile medicinische Seife auflöst und hierauf rasch bis zur Pillenconsistenz abdampft. Der Goldschwefel wird hiebei partiell zersetzt. Ein Theil desselben gibt seinen Schwefel an das Kalium der Aetzlauge ab und bildet Schwefelkalium, der Sauerstoff des zersetzten Kalis aber geht zum Antimon und bildet Antimonsäure, das Schwefelkalium verbindet sich hierauf mit dem unzersetzten Antimonpersulphid, die Antimonsäure aber mit dem Kali. Diese Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Spiessglanzseife dauert noch fort bei ihrer Aufbewahrung, obgleich in geringerem Grade, nnd ist mehr oder weniger weit vorgeschritten, je nachdem längere oder kürzere Zeit auf das Abdampfen, Filtriren, überhaupt auf die ganze Bereitung verwendet worden war. Mit der Zeit und besonders bei Einwirkung von Luft, wird das noch vorhandene Antimonschwefelpersulphid und das Schwefelkalium gänzlich zersetzt uud man findet antimonig- und antimonsaures Kali, schwefligsaures und schwefelsaures Kali in der Masse. Nach andern Vorschriften wird statt der Aetzkalilösung Aetznatronlösung dazu angewendet. Am zweckmässigsten erscheint die von Duflos gegebene Vorschrift, nach welcher 1 Theil Sclippe'sches Salz zu Pulver zerrieben, hierauf mit 1 Th. heissem Wasser übergossen und mit 3 Theilen Seifenpulver innig gemischt werden soll. Auf diese Weise lässt sich das Präparat stets frisch und in jeder Quantität herstellen. Dass zur Darstellung der Seife keine Metall-

gefässe angewendet werden dürfen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Eigenschaften. Die Spiessglanzseife erscheint als eine grauweisse, bröckliche Masse; eine röthliche Farbe deutet auf Zersetzung hin und wird durch etwas Kali- oder Natronlösung beseitigt. Sie löst sich vollständig in Wasser und besitzt einen alkalischen ekelhaften Geschmack und einen schwach hepatischen Geruch.

F. Zinnhaltige Präparate.

Von den Präparaten des Zinns ist nur das Metall selbst in seinem gleichförmig zertheilten, im gefeilten Zustande, als Zinnfeile Limatura stanni officinell. Es muss zu diesem Präparate ein chemisch-reines Zinn angewendet werden, auch muss man die Zinnfeile absieben. Für das reinste Handelszinn gilt allgemein das ostindische oder das englische.

Die Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel, sowie die Sauerstoffzinnsalze sind nicht officinell und es ist, so viel hieher gehört, das Wesentlichste im 2. Bde. S. 122 darüber mitgetheilt worden.

Prüfung. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Zinns bestehen in Kupfer, Blei, Eisen und Arsen. Wenn man arsenhaltige Zinnfeile in Salzsäure löst, so bleibt das Arsen in schwarzen Flocken ungelöst zurück, die an dem knoblauchartigen Geruche auf glühenden Kohlen als Arsen erkannt, oder auch in einer pyrochemischen Glasröhre mit Kali-Natronkohle geglüht, einen metallischen Arsenanflug geben. S. Bd. 3. S. 92.

Erhitzt man Zinnfeile in einer Porzellanschale mit Salpetersäure, verdünnt nachher die Lösung mit Wasser und filtrirt sie, so hinterbleibt das Zinnoxyd, das Kupfer, Eisen und Blei aber befinden sich in der Lösung und können nun darin durch schwefelsaures Natron, Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür nachgewiesen werden.

G. Kupferhaltige Präparate.

Von den Kupferverbindungen sind nur wenige noch in der Arzneikunde im Gebrauch. Das metallische Kupfer ist im 2. Bde. S. 123, rücksichtlich seiner Gewinnung und seiner wesentlichsten Eigenschaften angeführt worden, in gleicher Weise auch die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel, sowie die Verbindungen des Kupferoxydes mit Schwefelsäure, Kohlensäure und arseniger Säure. S. 174 des 2. Bds. ist der Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd, des neutralen essigsauren Kupferoxydes und der basischen essigsauren Kupferoxydsalze, des Grünspans, in so weit es für dieses Werk erforderlich, gedacht worden. Die übrigen Kupferverbindungen gehören in das Gebiet der reinen oder der technischen Chemie, so dass nur noch ein officinelles Salz, das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, zu betrachten ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum sulphurico — ammoniatum. Cuprum ammoniacale.

$$(NH_4\,O + SO_3) + (NH_3 + CuO) = 120{,}23.$$

Darstellung. Man löst in einem Porzellanmörser unter Umrühren und Reiben eine beliebige Menge reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd in der dazu nothwendigen Menge von Aetzammoniakflüssigkeit auf, giesst sodann die Lösung in ein Cylinderglas und bringt mittelst einer mit einer engen Mündung versehenen Trichterröhre ein dem Volumen der Lösung gleiches Volum Weingeist von 80 bis 90 p. Ct. vorsichtig auf dieselbe, so dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht mit einander vermischen, worauf man den Glascylinder mehrere Tage mit Blase verbunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt.

Der Weingeist entzieht hier allmälig der Lösung das Wasser, so dass sich das gebildete Salz in regelmässiger Gestalt absondern kann.

Wird die Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes in Ammoniakflüssigkeit mit dem Weingeiste vermischt und umgeschüttelt, so erfolgt die Abscheidung des Salzes augenblicklich, aber man gewinnt dadurch keine regelmässigen grossen Krystalle, sondern nur ein blaues krystallinisches Pulver, von dem man die Flüssigkeit absondert und dasselbe möglichst schnell zwischen Fliesspapier trocknet, d. h. dasselbe so lange zwischen mehrfach zusammengelegtem Fliesspapier sanft drückt, bis letzteres nicht mehr genetzt wird, worauf man es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. An der Luft oder in der Wärme darf es nicht getrocknet werden, weil es sich sonst zersetzt und Ammoniak verliert. Ist das Salz zum Arzneigebrauche bestimmt, so ist die letzte Bereitungsart der ersten vorzuziehen, indem das kleine krystallinische Pulver sich rascher und besser trocknen lässt, als die grossen regelmässig gebildeten Krystalle.

Es ist bekannt, dass sich das Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die man als ein basisches kupfersaures Ammoniumoxyd betrachten kann, denn sie enthält eine Verbindung von Kupferoxyd mit Ammoniak und Wasser, oder mit Ammoniumoxyd. Wird 1 At. schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniakflüssigkeit, inwelcher nur 1 At. Ammoniak enthalten ist, zusammen gebracht, so entsteht ein grünlicher Niederschlag von Kupferoxydhydrat, die Flüssigkeit aber enthält das gebildete schwefelsaure Ammoniak oder Ammoniumoxyd, je nachdem man der einen oder anderen Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze huldigt. Trennt man nun das präcipitirte Kupferoxyd nicht von der darüber stehenden schwefelsauren Ammoniaklösung, sondern fügt ihr noch 1 At. Ammoniak in zugesetzter Ammoniakflüssigkeit zu, so tritt das Kupferoxyd mit diesem Ammoniak zusammen, löst sich und scheidet sich mit dem schwefelsauren Ammoniak zu einem Doppelsalze verbunden nach der Entziehung des Wassers krystallinisch ab.

Eigenschaften. Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen von einer dunkel lasurblauen Farbe, löst sich in $1^1/_2$ Wasser, ist in Alkohol unauflöslich, dunstet an der Luft

Ammoniak aus und nimmt eine grüne Farbe an, weshalb es in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss. Schon beim Auflösen in einer grösseren Quantität Wasser, als es zur Lösung bedarf, erfolgt partielle Zersetzug des Salzes, indem sich hiebei ein hellblaues Pulver absondert, das eine geringere Menge Ammoniak enthält. Bei vorsichtigem Erhitzen des trocknen Salzes verflüchtigt sich alles Ammoniak und es hinterbleibt nur schwefelsaures Kupferoxyd. Durchs Abdampfen der Lösung des Salzes lässt es sich nicht gewinnen, sondern wird zersetzt. Man kann es zufolge seiner Bestandtheile betrachten entweder als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit einem At. Kupferoxydammoniak $= (SO_3 + NH_4O) + CuO + NH_3)$, oder als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Ammoniak, 1 At. Kupferoxyd-Ammoniak und 1 At. Wasser $= (SO_3 + NH_3) + (CuO + NH_3) + Aq.$ oder endlich als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Kupferoxyd 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser $= SO_3 + CuO + 2\ NH_3 + Aq.$

Prüfung. Man erkennt die normale Beschaffenheit des Salzes schon an seiner lasurblauen Farbe und an seiner Löslichkeit in $1^1/_2$ Th. Wasser. Wird es mit Kalkhydrat zusammengerieben, so enwickelt sich Ammoniakgas. In einer Lösung von arseniger Säure bewirkt es einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

H. Wismuthhaltige Präparate.

1) Basisches salpetersaures Wismuthoxyd. Wismuthweiss.

Bismuthum oxydatum nitricum basicum. Magisterium Bismuthi.

$$(BiO + NO_5) + 2\ (BiO + Aq.) = 285{,}26.$$

Darstellung. Man gibt in einen Glaskolben oder in ein Becherglas reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und trägt so lange zerstückeltes Wismuth in dieselbe, bis sich nichts mehr auflöst, erwärmt hierauf die Lösung und setzt in kleinen Antheilen noch Wismuthmetall zu, bis dasselbe nicht mehr angegriffen wird und anfängt sich mit einem weissen Pulver, mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, zu bedecken. Auf 1 Gewichtstheil Wismuthmetall sind höchstens 4 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. erforderlich, wenn man eine zu starke Erhitzung der Flüssigkeit vermeidet.

Man vermischt nun die klare Lösung mit der Hälfte ihres Gewichts destillirten Wasser, befreit sie durch Decantiren und Filtriren von darin schwimmenden grauen Flocken und von ungelösten Metalltheilchen, und verdampft sie entweder zur Krystallisation, worauf man die erhaltenen Krystalle mit ihrem 24fachen Gewichte destillirten Wasser behandelt, wie Bd. 2. S. 125 angezeigt ist, oder man giesst auch die Lösung unter Umrühren in destillirtes Wasser, das sich in einem Glascylinder befindet und ohngefähr 20mal das Volumen der Lösung übersteigt. Das dadurch sich niederschlagende, kleine krystallinische weisse Pulver wird durch ruhiges Hinstellen von der Flüssigkeit gesondert, letztere abgegossen, ersteres aber auf ein Filter gegeben und mit eben so viel Wasser als die

ganze Flüssigkeit betrug, ausgewaschen und hierauf in gelinder Wärme an einem von Schwefelwasserstoffgas freien Orte getrocknet.

Bei dem Zusammenkommen von Salpetersäure und Wismuthmetall wird erstere partiell zersetzt. Ein Theil derselben gibt Sauerstoff an Wismuthmetall ab, verwandelt es in Wismuthoxyd, das sich in unzersetzter Salpetersäure auflöst, während das dabei gebildete Stickstoffoxydgas entweicht, an der Luft aber Sauerstoff aufnimmt sich zu Untersalpetersäure oxydirt und in rothen Dämpfen sichtbar wird. Wenn die Lösung eine gelbliche oder grünliche Farbe zeigt, so rührt diese von einem Kupfer- oder Eisengehalte her, was indess nichts auf sich hat, da die Oxyde dieser Metalle beim spätern Verdünnen der Lösung durch Wasser nicht präcipitirt werden. Die grauen Flocken bestehen aus Schwefel und kommen von etwas Schwefelwismuth her, das bei der Einwirkung der Salpetersäure zersetzt wurde. Beim Vermischen der filtrirten Lösung mit einer grösseren Menge Wasser zersetzt sich dieselbe in ein basisches und in saures Wismuthsalz, das basische fällt wegen seiner Schwerlöslichkeit heraus, das saure aber ist leichtlöslich und hinterbleibt im Wasser. Nimmt man an, dass sich in der Lösung 4 At. salpetersaures Wismuthoxyd befinden, so vereinigen sich 3 At. Wismuthoxyd mit 1 At. Salpetersäure und 2 At. Wasser und fallen als basisches salpetersaures Wismuthoxyd heraus, ein Salz, das aber als aus 1 At. neutralem salpetersaurem Wismuthoxyd und 2 At. Wismuthoxydhydrat constituirt angenommen, und durch die Formel $(NO_5 + BiO) + 2\,(BiO + Aq.)$ ausgedrückt wird*). In der Flüssigkeit bleibt das saure Salz gelöst, das aus 1 At. Wismuthoxyd und 3 At. Salpetersäure zusammengesetzt ist $= BiO + 3\,NO_5$.

Eigenschaften. Es besteht aus einem Aggregate von kleinen schuppigen und nadelförmigen Krystallen, die eine blendend weisse Farbe und einen seidenartigen Glanz, besonders in Wasser suspendirt zeigen. In Wasser ist es schwerlöslich, in Salpetersäure leichtlöslich und ausserordentlich empfänglich für Schwefelwasserstoffgas, wodurch es gelb, braun und endlich schwarz unter Bildung von Schwefelwismuth gefärbt wird. Beim Erhitzen in einem Porzellantiegel entweicht die Salpetersäure und das Wasser; es wird gelb, dann braun, erscheint aber nach dem Erkalten wieder gelb, ein reines Wismuthoxyd darstellend.

Prüfung. Ausser seinem angeführten Verhalten muss es sich ruhig, ohne Aufbrausen, in Salpetersäure lösen, und die Lösung darf weder von salpetersaurem Baryt, noch von salpetersaurem Silber, noch von Schwefelsäure getrübt werden, sonst deutet dies auf Schwefelsäure, Salzsäure und Blei hin. Präcipitirt man aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Wismuth und verdampft die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale, so darf kein Rückstand hinterbleiben. Er kann unter andern Kalk enthalten, wenn das Präparat mit Kreide verfälscht war.

---

*) Die in Bd. II. S. 125 angegebenen Formel ist nach dieser hier gegebenen zu berichtigen.

I. Bleihaltige Präparate.

Das Blei, seine Oxyde, seine Verbindungen mit Chlor, sowie das kohlensaure und essigsaure Bleioxyd werden im Grossen gewonnen, erscheinen als Handelsartikel, werden daher vom Apotheker in der Regel nicht dargestellt, sondern gekauft und höchstens gereinigt, bevor sie zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Sie sind bereits Bd. 2. S. 125 und S. 174 erwähnt worden.

1) Bleioxyd. Gelbes Bleioxyd. Bleiglätte. Silberglätte.

Plumbum oxydatum. Plumbum oxydatum citrinum. Litharyrum.

$$Pb\,O = 111{,}72.$$

Darstellung. Dieses Bleioxyd wird im Grossen gewöhnlich als Nebenproduct beim Abtreiben des Silbers gewonnen, erscheint im geschmolzenen Zustande, in schuppigen, glänzenden, braungelben, verglasten Massen, besitzt gepulvert eine blassröthliche Farbe und wird gewöhnlich zur Fabrication des Bleizuckers, so wie in den Apotheken zur Darstellung des Bleipflasters, des Bleiessigs etc. angewendet. Es enthält meistens etwas Kupfer- und Eisenoxyd.

Ein chemisch-reines Bleioxyd kann man sich verschaffen, wenn man reines kohlensaures Bleioxyd in einem leicht bedeckten Porzellantiegel solange glüht, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten gelb erscheint und beim Eintragen in gewässerter Salpetersäure sich ohne aufzubrausen auflöst.

Durchs Glühen hat das kohlensaure Bleioxyd, das man sich durch Präcipitation einer essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natronlösung bereiten kann, seine Kohlensäure abgegeben.

Auch durchs Glühen von salpetersaurem Bleioxyd gewinnt man ein reines Bleioxyd.

Man löst zu diesem Behufe metallisches Blei in Salpetersäure von 1,20—1,25 spec. Gew., die man mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Mitwirkung von Wärme auf und befördert die geklärte Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle werden sodann zerrieben und in kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel eingetragen, wo sie unter Verbreitung von braunen Dämpfen (Untersalpetersäure) sich zersetzen und gelbes Bleioxyd hinterlassen. Man darf die Temperatur nicht zu sehr steigern, weil das Bleioxyd sonst schmilzt, gleichwohl aber auch den Process erst dann unterbrechen, wenn keine Dämpfe mehr entweichen.

Eigenschaften. Das reine Bleioxyd erscheint als ein gelbes, geschmack- und geruchloses in Wasser unlösliches Pulver, das von Essigsäure und Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen zu einer wasserhellen Flüssigkeit aufgelöst wird. Es besteht aus 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff = Pb O und bildet mit Säuren die Bleioxydsalze. Die übrigen Oxyde des Bleies können sich nicht mit Säuren verbinden. Beim Glühen nimmt es eine röthliche Farbe an, nach dem Erkalten aber wird es wie-

der gelb. In starker Rothglühhitze schmilzt es, bildet eine gelbliche durchsichtige Flüssigkeit, durchdringt gern die irdenen Schmelztiegel, nach dem Erkalten erscheint es alsdann röthlich und zeigt ein schuppig krystallinisches Gefüge.

Prüfung. Die Silberglätte kann kupfer- oder eisenhaltig seyn. Man löst sie in Salpetersäure, präcipitirt das Blei durch schwefelsaures Natron als schwefelsaures Bleioxyd, filtrirt, versetzt das Filtrat im Ueberschuss mit Aetzammoniakflüssigkeit, wodurch das Eisen in braunen Flocken als Eisenoxydhydrat gefällt wird, während das Kupfer im Ammoniak gelöst bleibt und sich durch die blaue oder bläuliche Färbung zu erkennen gibt: das Eisenoxydhydrat kann man wieder in Salzsäure lösen und durch Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür erkennen, das Kupfer aber lässt sich aus der Ammoniaklösung, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, ebenfalls durch Kaliumeisencycnür an der rothbraunen Färbung, sowie durch metallisches Eisen nachweisen.

2) Mennige. Rothes Bleioxyd.

Minium rubrum.

$$PbO + x\,PbO_2.$$

Darstellung. Die Mennige wird fabrikmässig in den Mennigbrennereien in besonders construirten Oefen, den Mennigbrennöfen, aus metallischem Blei bereitet. Das Blei wird unter dem Zutritt der Luft zu diesem Behuf geschmolzen, und auf der flachen Soole des Ofens mittelst eiserner Krücken ausgebreitet. Hier geht es zuerst in ein graues Pulver über, das man ehemals unter dem Namen Bleiasche, Cinis Plumbi, in den Apotheken antraf und als das Suboxyd des Bleies betrachtet, aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff bestehend $= Pb_2O$. Bei fortgesetztem Erhitzen nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Pulver, das man unter dem Namen rothe Mennige in den Handel bringt. Man kannte dieses Präparat schon im 13. Jahrhunderte und benutzte dasselbe in der Malerei. Es ist ein Gemeng ven zwei Oxyden, dem gelben Bleioxyde $= PbO$ und einem höheren Oxyde, dem Bleihyperoxyde $= PbO_2$ in veränderlichen Verhältnissen. Uebergiesst man Mennige mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, so löst sich das Oxyd in der Säure auf und bildet ein Bleioxydsalz, das Hyperoxyd aber scheidet sich in Gestalt eines braunen Pulvers ab. Letzteres besteht aus 1 At. Blei und 2 At. Sauerstoff $= PbO_2$.

Eigenschften und Prüfung. Abgesehen von den angeführten Eigenschaften und seinem Verhalten gegen Säuren, prüft man es auf einen Kupfer- und Eisenoxydgehalt, wie das gelbe Bleioxyd. Seine Auflösung in Salpetersäure erfolgt beim Zusatz von etwas Zucker ohne Abscheidung von Bleihyperoxyd, indem dieses durch den Zucker zu Oxyd desoxydirt wird.

3) Kohlensaures Bleioxyd. Bleiweiss.

Plumbum oxydatum carbonicum. Cerussa alba.

a) $PbO + CO_2 = 133,87$.
b) $2\,(PbO + CO_2) + (PbO + Aq.) = 388,47$.

Darstellung. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein Fabrikproduct und erscheint im Handel unter den Namen Bleiweiss, Schieferweiss, Cerussa alba etc. Man bereitet es entweder auf die Bd. II. S. 126 angegebene Weise aus Bleiplatten, die man in Töpfen mit etwas Essig in frischen Pferdedünger oder in Gerberlohe eingräbt, wodurch die Bleiplatten sich allmählig oxydiren und in eine weisse Substanz, in Bleiweiss, verwandeln, oder man leitet auch Kohlensäure in eine basisch essigsaure Bleioxydlösung, wodurch kohlensaures Bleioxyd präcipitirt wird. Die Kohlensäure entwickelt man entweder aus gährenden Flüssigkeiten, oder man erzeugt sie durchs Verbrennen von Kohlen, oder man benutzt auch wohl die an einigen Orten reichlich in der Natur vorkommende Kohlensäure, wie Bischoff z. B. in seiner Bleiweissfabrik zu Burgbrohl, ohnweit des Laachensees am Rheine.

Im Laboratorium lässt sich ein chemisch reines kohlensaures Bleioxyd durchs Vermischen einer reinen essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natron- oder Ammoniaklösung bereiten, wo durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der beiden Lösungen kohlensaures Bleioxyd und essigsaures Natron oder Ammoniak gebildet wird.

Eigenschaften. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unauflöslich in Wasser, leichtlöslich jedoch in Essigsäure und Salpetersäure. Durchs Glühen verliert es seine Kohlensäure und wird in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Das im Laboratorio aus einer essigsauren Bleioxydlösung durch kohlensaures Ammoniak dargestellte Präparat besteht aus 1 At. Kohlensäure und 1 At. Bleioxyd $= PbO + CO_2$; das fabrikmässig dargestellte Präparat ist jedoch eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyde mit Bleioxydhydrat. Das holländische, aus Bleiplatten mittelst Essig und Gerberlohe oder Pferdedünger dargestellte, besteht aus 2 At. kohlensaurem Bleioxyd und 1 At. Bleioxydhydrat $= 2\,(PbO + CO_2) + (PbO + HO)$.

Prüfung. Das Bleiweiss wird in den Bleiweissfabriken, da es häufig als Malerfarbe verbraucht wird, absichtlich mit verschiedenen Substanzen vermischt und dann zu wohlfeileren Preisen verkauft. Schwerspath, Gyps, Kreide und schwefelsaures Bleioxyd sind die gewöhnlichsten Versetzungsmittel. Enthält es nur Kreide beigemengt, so löst es sich beinahe vollständig in Essigsäure auf und leitet man sodann Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung, bis keine schwarze Trübung dadurch mehr bewirkt wird, so wird das Blei als Schwefelblei abgeschieden, während der Kalk als essigsaurer Kalk gelöst bleibt, vom Schwefelblei abfiltrirt und weiter nach Bd. 3. S. 53 erkannt und bestimmt werden kann. Gyps kann durch siedendes Wasser extrahirt und seine Bestandtheile durch oxalsaures Ammoniak und Chlorbarium erkannt werden. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt beim Auflösen des

Bleiweisses in Essigsäure ungelöst zurück. Suspendirt man den Rückstand in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, so wird das Bleioxyd als Schwefelblei präcipitirt, die Schwefelsäure aber bleibt in der Flüssigkeit, und kann durch eine Chlorbariumlösung erkannt werden. Wenn eine Versetzung mit Schwerspath stattgefunden hatte, so bleibt dieser ebenfalls von Essigsäure ungelöst zurück. Durchs Glühen mit Kohle wird derselbe in Schwefelbarium verwandelt, oder durchs Glühen mit kohlensaurem Kali in kohlensauren Baryt und kann hierauf nach Bd. 3. S. 54 näher bestimmt werden.

Verunreinigungen des Bleiweisses mit Eisen- und Kupferoxyd werden auf die beim Bleioxyde angezeigte Art nachgewiesen.

4) Essigsaures Bleioxyd. Bleizucker.

Plumbum oxydatum aceticum. Saccharum saturni.

$$PbO + \overline{A} + 3\ Aq. = 190{,}27.$$

Gewinnung. Der Bleizucker ist ein Fabrikproduct und schon seit dem 15. Jahrhundert bekannt. Es wird entweder Bleiglätte (Bleioxyd) unmittelbar in Essigsäure aufgelöst und die Auflösung nachher zum Krystallisationspunkte gebracht, oder man bringt zertheiltes Blei mit Essig und Luft in terrassenförmig aufgestellten Fässern mit einander in Berührung. Das oberste mit Bleispänen gefüllte Fass wird mit Essig angefüllt und dieser sodann langsam mittelst eines Hahnes auf ein unter dem ersten Fasse befindliches ebenfalls Bleispäne enthaltendes Fass abgelassen, aus diesem wieder in ein drittes etc. Die mit Essig benetzten Bleistreifen absorbiren jetzt Sauerstoff aus der Luft und bekommen auf ihrer Oberfläche eine Schicht von Bleioxyd. Wird nun der Essig, wenn er das 3te oder 4te Fass durchlaufen hat, wieder in das erste, oberste Fass zurückgegossen, so löst er das Bleioxyd auf, ebenso hierauf das im 2ten und 3ten Fasse gebildete, und kann endlich zum Krystallisationspunkte abgedampft werden.

Die Bleispäne verschafft man sich dadurch, dass man Blei in eisernen Pfannen schmilzt und durch einen eisernen Durchschlag in ein Fass mt kaltem Wasser giesst, wo das durch den Durchschlag zertheilte Blei in Fäden, Streifen und Körnern im Wasser erstarrt.

Eigenschaften. Das essigsaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, säulen- und nadelförmigen Krystallen, die einen eckelhaft metallischen, süssen Geschmack besitzen, sich in 2 Theilen Wasser und in $2\frac{1}{2}$ Th. Weingeist auflösen, an trockener Luft auf der Oberfläche undurchsichtig werden, indem sie Kohlensäure absorbiren, bei 70° C. schmelzen, ihr Krystallwasser abgeben, und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. Stärker erhitzt, werden sie zersetzt und liefern Essigsäure, Aceton und Wasser. Das essigsaure Bleioxyd ist ein neutrales Salz, obgleich seine Auflösung sauer reagirt, und besteht aus 1 At. Bleioxyd, 1 At. Essigsäure und 3 At. Krystallwasser $= PbO + \overline{A} + 3\ Aq.$

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Salzes wird

schon an den angeführten Eigenschaften erkannt, eine Verunreinigung mit Kupfer- und Eisenoxyd aber nach der beim Bleioxyde angeführten Methode ermittelt.

5) Basisches essigsaures Bleioxyd. Bleiessig.

Plumbum oxydatum aceticum basicum. Acetum saturni.

$$\overline{A} + 2\,PbO + x\,Aq. \text{ oder } \overline{A} + 3\,PbO + x\,Aq.$$

Darstellung. Die Essigsäure kann sich in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd verbinden und so verschiedene basische essigsaure Bleisalze darstellen (s. Bd. II. S. 174). Nach den Vorschriften verschiedener Pharmacopöen bekommt man Präparate, die nicht nur rücksichtlich des quantitativen Verhältnisses zwischen Essigsäure und Bleioxyd von einander abweichen, sondern auch einen verschiedenen Grad der Concentration oder ein verschiedenes spec. Gew. besitzen, denn es wird dieses alte Präparat nur in tropfbarflüssigem Zustande aufbewahrt und verordnet.

Will man ein einfach basisches Salz haben, so bringt man 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 1 At. Bleioxyd, will man drittel essigsaures Salz haben, 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 2 At. Bleioxyd und der erforderlichen Menge Wasser zusammen, erwärmt das Ganze in einem bedeckten, enghalsigen Kolben, bis das Bleioxyd aufgelöst worden ist, filtrirt noch heiss, und verdampft die Lösung bis zu dem in der Landespharmacopöe für diese Flüssigkeit vorgeschriebenen specifischen Gewichte.

Die alten Vorschriften, nach welchen man Essig mit Silberglätte oder Mennige zu kochen hatte, sind unzweckmässig, während man auf die angeführte Weise immer ein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten muss, denn das krystallisirte essigsaure Bleioxyd nimmt einfach noch ein oder zwei Atome Bleioxyd auf und stellt so ein basisches essigsaures Salz dar, das aus 1 At. Essigsäure und 2 oder 3 At. Bleioxyd zusammengesetzt ist.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von süsslich zusammenschrumpfendem metallischen Geschmack, die an der Luft Kohlensäure absorbirt, sich von dadurch gebildeten kohlensaurem Bleioxyde trübt und deshalb in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss, Mit Brunnenwasser vermischt, bildet sie aus letzterem Grunde eine weisse, milchige Flüssigkeit, das Goulard'sche Wasser, Aqua vegeto-mineralis Goulardi, mit destillirtem kohlensäurefreien Wasser vermischt, entsteht keine Trübung. Die Flüssigkeit reagirt basisch und besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen ein spec. Gewicht von 1,200 bis 1,400.

Prüfung. Mit Berücksichtigung der angeführten Eigenschaften wie das neutrale essigsaure Bleioxyd.

6) Basisches elain- und margarinsaures Bleioxyd. Bleipflaster.

Plumbum oxydatum elainicum et margarinicum basicum. Emplastrum Lithargyri simplex. Emplastrum Cerussae.

$$2\,(2\,PbO + \overline{E}) + (2\,PbO + \overline{M}).$$

Darstellung. Das Bleipflaster ist ein basisches Salz und wird durchs Kochen von reinem Bleioxyd, oder von kohlensauren Bleioxyd mit Olivenöl und einer bestimmten Quantität Wasser bereitet. Das durchs Experiment gefundene Verhältniss der Ingredienzen entspricht fast genau den stöchiometrischen Verhältnissen, so dass das Pflaster selbst als ein basisches Salz auftritt. Die Methode der Darstellung kann abweichen, das Resultat derselben aber bleibt sich gleich.

Man bringt 9 Gew. Theile Olivenöl in einen blanken kupfernen Kessel, mischt 2—3 Theile Wasser zu, erhitzt und fügt nun unter Umrühren mit einem hölzernen Spatel nach und nach 5 Theile feingepulverte Silberglätte, oder 6 Theile abgesiebtes reines Bleiweiss hinzu. Nun fährt man fort mit Agitiren, damit sich nichts an dem Boden festsetze und mit Erhitzen, wobei man von Zeit zu Zeit in kleinen Antheilen etwas warmes Wasser zusetzt, bis die Masse die Pflasterconsistenz zeigt, worauf dieselbe, nachdem sie halb erkaltet ist, in kleinen Quantitäten herausgenommen, zwischen mit Wasser benetzten Händen auf einem nassen, glatten Brette in Stangen ausgerollt, durch ein kleineres Brett, die sogenannte Pflasterhand, geglättet, und nach dem Erhärten und Abtrocknen zwischen Papier in geschlossenen Kisten aufbewahrt wird.

Man kann auch die Silberglätte, wie Wittstein empfiehlt, mit 1½ Theilen Wasser vermischen, erwärmen und löffelweis in das für sich erhitzte Olivenöl eintragen, dergestallt, dass man eine neue Portion davon einträgt, sowie die frühere aufgelöst worden ist, oder auch, wie ich es öfters gethan habe, sogleich das Olivenöl mit dem Bleioxyde in den Kessel geben und so viel Wasser zusetzen, dass man nachher während des Kochens keines mehr zuzusetzen hat. Man wird stets eine gute Pflastermasse bekommen, sobald man nur die Aufmerksamkeit nicht von der Masse abwendet, durch gewandtes Agitiren verhindert, dass sich etwas ansetze und das Feuer in rechter Weise mässiget.

Bei der Pflasterbildung steigt die Temperatur der Masse auf 120—130°C. Der Zusatz von Wasser hat daher einen doppelten Zweck, und ohne Gegenwart von Wasser, kann die Pflasterbildung gar nicht erfolgen. Erstens wird durch das Verdampfen des Wassers die Temperatur erniedrigt und zweitens erfordert das Glycyloxyd des Olivenöls bei seinem Freiwerden eine bestimmte Menge, um sich in Glycyloxydhydrat zu verwandeln und hierauf in vorhandenem Wasser zu lösen.

Beim Erhitzen von Olivenöl mit Bleioxyd und Wasser wird ersteres, das eine Verbindung von 2 At. elainsaurem und 1 At. margarinsaurem Glycyloxyd ist, zersetzt. Das Bleioxyd vereinigt sich mit den genannten Säuren zu elainsaurem und margarinsaurem Bleioxyd und bildet, wegen im Ueberschuss vorhandenen Bleioxydes, basische Bleioxydsalze; das Glycyloxyd aber nimmt Wasser auf, scheidet sich als ein Hydrat ab

und bleibt im überschüssigen Wasser gelöst. Beim Ausmalaxiren des Pflasters wird es von diesem vollends ausgewaschen.

Wenn reines Bleioxyd angewendet wird, so erfolgt der Process einfach auf vorbeschriebene Weise. Ist Bleiweiss oder kohlensaures Bleioxyd angewendet worden, so bleibt der Process zwar in der Hauptsache derselbe, es scheidet sich aber dabei die Kohlensäure gasförmig ab und verursacht ein starkes Aufschäumen der Masse, wesshalb man, besonders im letzteren Falle, einen Kessel anwenden muss, der das Volum des Oels 4—6 mal übersteigt. Ob noch ein Vorrath von Wasser in der Pflastermasse enthalten ist, erkennt man schon an den sich wellenförmig erhebenden Wasserdämpfen, sowie an dem knisternden Verbrennen, wenn man einen Tropfen auf glühende Kohlen fallen lässt. Hat man versäumt, zu rechter Zeit Wasser nachzugiessen, so erfolgt bei einem zu späten Zusatz, ein starkes Prasseln in der Masse, wobei sie rasch aufsteigt und bei starkem Feuer überläuft. Bei solcher Versäumniss thut man am besten, den Kessel vom Feuer zu heben und nach und nach wieder mit Wasser zu versehen. Hat man gleich Anfangs eine grosse, überschüssige Quantität Wasser zugemischt, so verzögert dies die Pflasterbildung zwar etwas, man läuft aber auch niemals Gefahr, dass einem die Operation missrathe. Ob die Pflasterbildung beendigt sey, erkennt man daran, dass die Masse zusammenfällt, beim Agitiren zähe Blasen bildet, in kaltes Wasser gebracht und geknetet, keine Oeltröpfchen absondert, das Wasser nicht trübt, und eine homogene Masse bildet.

Eigenschaften. Ein gutes Bleipflaster besitzt eine weisse Farbe, ist geschmeidig, lässt sich zwischen den Fingern erweichen, und gleichförmig auf Leder oder Leinewand ausstreichen. Man darf in der Masse keine ungelösten Silberglättetheilchen wahrnehmen und an der Luft darf es nicht brüchig und gelb werden, wie solches bei einem Bleipflaster sich zeigt, das mit Hanf- oder Leinöl gekocht worden war. Es kann als eine Verbindung von 2 At. basisch elainsaurem und 1 At. basisch margarinsaurem Bleioxyde betrachtet werden.

K. Silberhaltige Präparate.

1) Chemisch-reines Silber.

Argentum chemico-purum.

$$Ag = 103{,}3.$$

Darstellung. Das im Handel oder als Münze vorkommende Silber ist stets mit Kupfer versetzt auch enthält es gewöhnlich etwas Eisen, Gold, Blei, Zinn und Antimon. Diese Metalle müssen erst geschieden worden sein, bevor das Silber zu irgend einem Silberpräparate angewendet werden darf, und es sind unter den zu diesem Behufe vorgeschlagenen Methoden folgende zu empfehlen.

Man löst das kupferhaltige Silber unter Mitwirkung von Wärme in einem enghalsigen Kolben in Salpetersäure auf. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch, wenn das Silber in Bleche ausgeschlagen worden ist und diese nachher mit der Scheere zerschnitten, in $1\frac{1}{2}$ Theile Salpe-

tersäure von 1,41 spec. Gew., die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichtes destillirtem Wasser verdünnt worden war, eingetragen werden. Es erfolgt sogleich eine lebhafte Gasentwickelung; die Salpetersäure wird partiell zersetzt. Ein Theil derselben gibt Sauerstoff an die Metalle ab, die sich, wie das Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd in unzersetzter Salpetersäure auflösen und salpetersaures Kupfer-, Blei- und Silberoxyd bilden, während sich das Gold in schwarzen Flocken, das Antimonoxyd und Zinnoxyd als weisses Pulver abscheiden. Die dabei partiell desoxydirte Salpetersäure entweicht zunächst als Stickstoffoxydgas, absorbirt aber bei Berührung der Luft aus derselben 2 At. Sauerstoff und tritt nur in gelbrothen, erstickenden Dämpfen, als Untersalpetersäure auf, ein Process, der bis zur beendigten Auflösung des Metalls vor sich geht. Ist das Silberblech verschwunden, so vermischt man die Lösung nach dem Erkalten mit ihrer 2—3fachen Gewichtsmenge destillirten Wasser, decantirt und filtrirt sie. Aus dieser kupferhaltigen, salpetersauren Silberoxydlösung, deren Kupfergehalt sich schon durch eine blaue Farbe ankündigt, scheidet man das Silber auf mehrfache Weise ab.

a) Man vermischt diese Lösung solange mit einer filtrirten Kochsalzlösung bis durch dieselbe keine Trübung mehr erfolgt, setzt sodann eine grössere Menge destillirtes Wasser hinzu, rührt um, lässt absetzen und wiederholt dieses Verfahren noch einige Male, worauf man den weissen Niederschlag auf einem Filter sammelt und so oft mit Wasser nachwäscht, als das Filtrat noch die salpetersaure Silbersolution trübt.

b) Das Silber bildet mit Chlor eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung, Chlorsilber, die sich daher beim Zusammentreffen der kupferhaltigen Silberlösung sogleich abscheidet. Der Sauerstoff des Silberoxyds vereinigt sich mit dem freigewordenen Natrium des Kochsalzes und das gebildete Natron (Natriumoxyd) mit der Salpetersäure der Silberlösung zu salpetersaurem Natron, welches neben dem unzersetzten salpetersauren Kupferoxyd aufgelöst bleibt. Wenn das Silber bleihaltig gewesen war, so ist das Blei durch die angeführte Behandlung in Chlorblei verwandelt, zum Theil mit niedergeschlagen, durchs Auswaschen aber entfernt worden. Das gewonnene Chlorsilber lässt sich jetzt auf mehrfache Weise reduciren:

a) Man trocknet und zerreibt dasselbe, vermischt es mit seinem gleichen Gewichte kohlensaurem Kali und setzt es einer mässigen Rothglühhitze aus, wo man, wenn der Process gut von statten gegangen war, am Boden des Tiegels nach dem Erkalten einen metallischen Silberklumpen antrifft, oder im entgegengesetzten Falle noch mehr oder weniger Silberkügelchen zerstreut in der geschmolzenen Masse findet, die man mit Wasser aufweicht und so das Silber daraus absondert.

Beim Schmelzen von Chlorsilber mit kohlensaurem Kali vereinigt sich das Kalium mit dem Chlor des Chlorsilbers zu Chlorkalium, das Silber schmilzt ebenfalls und senkt sich wegen seines grossen spec. Gewichtes zu Boden, der Sauerstoff des Kalis entweicht und ebenso dessen Kohlensäure und verursachen während des Zersetzungsprocesses ein Aufschäumen der Masse, die sich nach dessen Beendigung wieder senkt und in ruhigen, feurigen Fluss geräth, bis man nach einiger Zeit, nachdem der Tiegel mit der ruhig schmelzenden Masse einige Male ge-

rüttelt worden ist, um die Silberkügelchen zur Vereinigung und zum Senken zu bringen, den Tiegel ruhig erkalten lässt.

b) Wenn man das gut ausgewaschene Chlorsilber noch ungetrocknet mit gewässerter Salzsäure und reiner Eisenfeile oder ganz kleinen eisernen Nägeln so lange digerirt, bis keine Gasentwickelung bei Gegenwart von freier Salzsäure mehr wahrzunehmen ist, so wird das Chlorsilber ebenfalls zersetzt, es bildet sich Chloreisen, das sich auflöst, das überschüssig angewandte Eisen wird ebenfalls unter Wasserstoffgasentwicklung aus der sich dabei zersetzenden Salzsäure in Chloreisen verwandelt und das abgeschiedene metallische Silber bleibt zurück, wird noch mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen, getrocknet, und wenn man will, noch in einem Porzellantiegel in mässiger Rothglühhitze zu einem Klumpen zusammen geschmolzen.

Wittstein empfiehlt auf 10 Theile trocknes Chlorsilber 2 Theile reine Eisenfeilspäne, 1 Theil Salzsäure von 1,130 sp. Gew. und 10 Theile Wasser anzuwenden, das Ganze erst einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken zu lassen, sodann noch 2 Theile Salzsäure hinzuzufügen und im Sandbade bis zur aufhörenden Gasentwickelung zu digeriren. Wenn man zu dieser empfehlenswerthen Methode das Chlorsilber noch feucht, nicht getrocknet, anwendet, so erfolgt die Reduction noch rascher und leichter. Durchs Wiegen des feuchten Chlorsilbers und Trocknen einer kleinen Menge desselben lässt sich leicht mittelst Berechnung der Wassergehalt desselben bestimmen, um das obige Verhältniss von Eisen und trocknem Chlorsilber in Anwendung zu bringen.

Nach andern Methoden, z. B. das Silber durch metallisches Kupfer, (Kupferbleche) oder durch Eisenvitriol als Silberpulver zu fällen, oder dasselbe aus einer kupferhaltigen Lösung durchs Verdampfen bis zur Trockne und nachheriges fortgesetztes Erhitzen von dem salpetersauren Kupferoxyde zu befreien, welches sich dabei unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyde zersetzt, während die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds erst eintritt, nachdem jene beendigt ist, — geben mehr oder weniger genaue Resultate.

Eigenschaften. Ein reines Silber löst sich in Salpetersäure zu einer klaren farblosen Flüssigkeit auf und wird aus der Lösung durch Salzsäure vollkommen als Chlorsilber wieder abgesondert, so dass die filtrirte Flüssigkeit vor wie nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffgas keine Färbung erleidet.

2) Salpetersaures Silberoxyd. Höllenstein.

Argentum nitricum oxydatum. Lapis infernalis.

$$AgO + NO_5 = 170,54.$$

Darstellung. Dieses bereits den Arabern bekannte Präparat wird in zweierlei Gestalt in den Apotheken aufbewahrt, krystallisirt und geschmolzen, in kleinen weissen Stängelchen, wobei

die chemische Constitution aber immer dieselbe bleibt. Es ist wasserfreies salpetersaures Silberoxyd, wie die obige Formel ausdrückt.

Man löst eine beliebige Menge reines Silber in reiner Salpetersäure auf. Hat man das Silber zuvor zu Blech ausgedehnt, so muss dasselbe mit gewässerter Schwefelsäure oder Salzsäure vor dem Eintragen in die Salpetersäure abgewaschen werden, um etwa vom Hammer oder Ambos daran gekommenes Eisen zu entfernen. Nach erfolgter Auflösung wird dieselbe in einer Porzellanschale zur Trockne abgedampft, sodann in einem Porzellantiegel über der Lampe mit doppelten Luftzuge weiter erhitzt, bis die trockene Masse vollkommen ruhig fliesst, durchsichtig erscheint, wobei sie etwas ins Gelbliche spielt, und endlich in trockene, metallisch glänzende, eiserne Formen ausgegossen. Sie erstarrt sogleich darin zu weissen Stängelchen, die man herausnimmt, in schwarzen Gläsern aufhebt, das Schmelzen und Ausgiessen aber in angeführter Weise mit der noch übrigen Masse fortsetzt.

Wenn sich in der schmelzenden Masse graue Puncte oder Häutchen absondern, so bestehen dieselben aus metallischem Silber, das sich durch zu langes oder starkes Schmelzen reducirt hat, aber augenblicklich durch Hinzufügen von einigen Tropfen Salpetersäure wieder oxydirt und in salpetersaures Silber verwandelt werden kann.

Nach jedem Gusse ist die Form mit weissem Fliesspapier sorgfältig auszuwischen, damit etwa darin gebliebene Reste nicht Feuchtigkeit absorbiren und die Form beschmutzen, da das salpetersaure Silberoxyd durch Eisen zersetzt wird.

Soll das Salz in Krystallen gewonnen werden, so löst man die in der Porzellanschale befindliche trockene Masse etwa in ihrem gleichem Gewichte destillirten Wasser auf, verdampft sie im Wasserbade bis zur Hälfte und stellt sie hierauf an einen kalten Ort zum Krystallisiren hin. Nach einigen Tagen giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen in eine kleinere Schale ab, behandelt sie wie die erste, die Krystalle selbst aber lässt man in der Schale an einem dunkeln Orte trocken werden und bewahrt sie in geschwärzten gegen Licht und Luft geschützten Gläsern auf.

Eigenschaften. Das geschmolzene Salz besitzt eine vollkommen weisse Farbe, löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf, färbt sich durch partielle Desoxydation am Lichte braun, und wird an der Luft feucht. Es kömmt unter den Namen Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Lapis infernalis, Argentum nitricum fusum vor und ist eine wasserfreie Verbindung von 1 At. Salpetersäure und 1 At. Sitberoxyd $= AgO + NO_5$.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallwasser, sondern ist genau wie das geschmolzene constituirt. Es erscheint in wasserhellen vier und sechsseitigen, durchsichtigen Tafeln dunkelt an der Luft, verpufft auf glühenden Kohlen und stimmt sonst in seinem chemischen Verhalten mit dem geschmolzenen Salze überein. Es wird aufbewahrt als Argentum nitricum oxydatum crystallisatum.

In der Chirurgie wird es als Aetzmittel, ausserdem aber auch innerlich angewendet. Organische Gewebe werden durch dasselbe zerstört und die Haut durch eine Lösung desselben schwarz gefärbt.

Prüfung. Es muss vollkommen weiss erscheinen, sich vollkommen in Wasser auflösen und davon bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 1 Theil bedürfen. Wenn aus der Lösung durch Salzsäure das Silber als Chlorsilber geschieden worden ist, so darf dieselbe beim Verdampfen keinen Rückstand, etwa von Salpeter hinterlassen, womit eine Verfälschung vorgenommen worden wäre. Ein Kupfergehalt gibt sich schon durch die dunkle Farbe zu erkennen, ein Eisengehalt durch gelbliche Färbung. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in letzterem Falle ein gelbbraunes Präcipitat und im ersten eine blaue Färbung der Lösung.

L. Quecksilberhaltige Präparate.

1) Reines Quecksilber. Gereinigtes Quecksilber.

Hydrargyrum purum. Hydrargyrum depuratum.

$Hg = 101,43$.

Darstellung. Das Quecksilber findet sich im Handel gewöhnlich mit verschiedenen Metallen, mit Blei, Zink, Zinn, Antimon etc. verunreinigt, oder absichtlich, besonders mit Blei verfälscht, und muss deshalb vor seiner Anwendung in der Arzneikunde erst gereinigt werden. Durch nochmalige vorsichtige Destillation trennt man es am sicherden von den genannten Metallen, welche, da sie nicht flüchtig sind, im Destillirgefäss zurückbleiben. Man wendet dazu eine gläserne Retorte mit einem stark gebogenen, langen Halse an, füllt sie zur Hälfte mit Quecksilber, es werden jedoch zur Zeit immer nur 3—6 Pfund auf einmal destillirt, fügt etwa $^1/_4$ Pfund reine Eisenfeile hinzu, legt die Retorte in ein Sandbaad dergestalt, dass auch die obere Wölbung derselben mit Sand bedeckt ist, befestigt an dem Hals eine Rolle von starkem, glattem Schreibepapier, deren Oeffnung einige Zoll weit in das Wasser der damit bis zur Hälfte angeführten Vorlage taucht, und beginnt nun bei nach und nach bis zum Sieden des Quecksilbers in der Retorte verstärktem Feuer die Destillation.

Bei 360° C. geräth das Quecksilber ins Sieden, seine Dämpfe erheben sich, werden aber schon im Retortenhalse zu kleinen Tröpfchem wieder verdichtet, die sich mit einander vereinigen, fortrollen und durch die Papierrolle ins kalte Wasser des Kolbens gelangen. Der Kolben wird auf einen Strohkranz in ein Gefäss mit kaltem Wasser gelegt. Die Wölbung der Retorte muss ganz mit Sand bedeckt sein, damit die Condensation der Quecksilberdämpfe nicht schon hier eintrete und das Quecksilber in die Retorte zurückfalle. Die Eisenfeilspäne bewirken ein gleichförmiges Kochen des Quecksilbers und verhindern eine stossende Dampfbildung. Die Vorlage wird nur ziemlich gut schliessend, aber nicht lutirt, vorgelegt. Nach beendigter Destillation gibt man das Quecksilber in eine Porzellanschale, wäscht es mit gewässerter Salzsäure, hierauf mit Wasser, trocknet es mit weissem Fliesspapier ab, lässt es durch eine Dute, die unten mit einer kleinen Oeffnung versehen ist, laufen, und hebt es in verschlossenen Gläsern auf.

Man kann sich auch ohne Destillation mittelst Schwefelsäure bei einiger Sorgfalt ein reines Quecksilber verschaffen, wenn man den Boden einer flachen Porzellanschale damit bedeckt und auf das Quecksilber eine Schichte Schwefelsäure giesst, dieselbe hierauf öfters mittelst eines Glasstabes in einige Berührung bringt und 8 bis 12 Tage lang in Berührung lässt. Die oben genannten Metalle werden dadurch auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, während das Quecksilber von dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht afficirt wird. Durchs Vermischen und Auswaschen mit Wasser werden die gebildeten schwefelsauren Salze später entfernt, das Quecksilber aber getrocknet und aufbewahrt.

Eigenschaften. Es besitzt eine silberweisse Farbe, beträchtlichen Glanz, bei mittlerer Temperatur ein spec. Gew. von 13,56, ist tropfbarflüssig, erstarrt bei 39,5° C. zu einer geschmeidigen, körnigen Masse von 14,4 spec. Gew., siedet bei 360° C., wird von Salpetersäure nicht angegriffen, auch nicht von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, von Salpetersäure jedoch rasch oxydirt und aufgelöst.

Prüfung. Ein reines Quecksilber behält an der Luft seinen metallischen Glanz. Auf Papier getröpfelt behalten die Kügelchen beim Neigen des Papiers ihre runde, plattgedrückte Gestalt, rollen rasch ab und hinterlassen keine Flecken oder langezogene Streifen. Beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen muss es sich vollständig verflüchtigen.

2) Quecksilberoxyd. Rothes Quecksilberoxyd. Rother Quecksilberpräcipitat.

Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber.

$$Hg\,O = 109{,}44.$$

Darstellung. Das rothe Quecksiberoxyd gehört zu den ältesten chemischen Präparaten und war bereits im 8. Jahrhunderte bekannt. In früheren Zeiten wurde es in langhalsigen Phiolen, die mit einem flachen Boden versehen waren, bereitet. Man bedeckte den Boden mit Quecksilber, setzte die offenen Phiolen in ein Sandbad und liess nun wochen- und monatelang eine mässige Wärme darauf einwirken, wodurch das Quecksilber, allmälig Sauerstoff aus der Luft absorbirend, sich oxydirte und in ein rothes Pulver, eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 At. Sauerstoff verwandelte, die man sonst Mercurius praecipitatus ruber per se nannte. Diese alte Methode, die nur noch in London auf besonderes Verlangen der englisch-ostindischen Compagnie befolgt wird, und wo durch eine einmalige zu starke Temperaturerhöhung das Product der ganzen langwierigen Arbeit vernichtet werden kann, indem das Quecksilberoxyd bei starkem Erhitzen in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, ist jetzt durch eine einfachere und zweckmässigere beseitigt.

Man löst in reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. unter Mitwirkung von Wärme so viel Quecksilber in einer Porzellanschale auf, als sich aufzulösen vermag. 1 Theil Quecksilber erfordert gegen 2 Theile Salpetersäure. Man zerreibt hierauf das gebildete Salz, vermischt es noch mit so viel Quecksilber, als gelöst worden war, bringt es in einer Porzellanschale bis zur Trockene und erhitzt es hierauf unter beständi-

gem Reiben so lange, bis sich keine braungelben Dämpfe mehr entwickeln und die heisse Masse eine grauschwarze Farbe zeigt, die nach dem Erkalten in eine rothgelbe übergeht.

Beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure zerfällt ein Theil der Salpetersäure in Stickstoffoxyd und Sauerstoff. Letzterer bildet mit dem Quecksilber Quecksilberoxyd, ersteres aber entweicht, absorbirt sogleich aus der Luft Sauerstoff, oxydirt sich zu Untersalpetersäure und erscheint in braunen Dämpfen. Das Quecksilberoxyd vereinigt sich hierauf mit unzersetzter Salpetersäure und bildet salpetersaures Quecksilberoxyd. Wird nun diesem Salze noch Quecksilber zugemischt, so reicht der Sauerstoff, der durch vorsichtiges Erhitzen sich zersetzenden Salpetersäure im bereits vorhandenen salpetersauren Quecksilberoxyde mehr als hin, eine dem angewandten Quecksilber gleiche Quantität neu hinzugemischtes Quecksilber in Oxyd zu verwandeln, welches neben dem schon vorhandenen von der Salpetersäure wieder getrennten mit zurückbleibt. Bei aller Sorgfalt jedoch enthält das nach dieser Methode gewonnene Quecksilberoxyd noch Spuren von Salpetersäure, die sich aber entfernen lassen, wenn man das feinzerriebene Oxyd in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Lösung von reinem schwefelsäurefreien kohlensaurem Natron eine halbe Stunde lang kocht, dann wieder auswäscht und trocknet.

Eigenschaften. Ein reines Quecksilberoxyd besitzt im zerriebenen Zustande eine gelblichrothe Farbe, unzerrieben zeigt es eine krystallinische Beschaffenheit und dunklere Farbe. Beim Erhitzen zeigt es eine beinahe schwarzrothe Farbe, nimmt jedoch nach dem Erkalten die frühere wiederan. Beim Glühen wird es zersetzt und zerfällt in seine beiden Bestandtheile, die sich ohne Rückstand verflüchtigen. In Weingeist ist es unauflöslich; Wasser nimmt Spuren davon auf und bekömmt dadurch einen metallischen Geschmack; von Salpetersäure und Salzsäure wird es mit Leichtigkeit aufgenommen, und mit den andern Säuren bildet es Quecksilberoxydsalze. Sein spec. Gew. ist = 11,20. Es besteht aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Quecksilber.

Prüfung. Beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen muss es sich vollständig verflüchtigen. War es in roher Weise mit Ziegelmehl oder mit Mennige verfälscht, so bleiben diese Substanzen zurück und können weiter geprüft werden. Zeigt sich beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre ein rothbrauner Anflug im vordern Theile der Röhre, so kann derselbe Zinnober sein, und zeigen sich rothbraune Dämpfe, so sind dieselben Untersalpetersäure und beweisen, dass das Präparat Salpetersäure enthielt.

3) Salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak. Hahnemanns auflösliches Quecksilber.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum ammoniatum. Mercurius solubilis Hahnemanni.

$$(Hg_2O + NO_5) + (NH_2\ Hg_2) + x\ Hg + x\ (HgO + NO_5) + NH_2\ Hg.$$

Darstellung. Die Herstellung eines Präparates, das in quantitativer Hinsicht stets dasselbe Mischungsverhältniss zeigt, gehört zu den

schwierigern Aufgaben, so einfach die Darstellung desselben auch an und für sich zu sein scheint, denn nicht blos die Quantität der Ingredienzien bewirkt Abänderungen in der Zusammensetzung, sondern auch der Grad der Verdünnung, also die Quantität des Wassers und die Dauer der Zubereitung üben einen wesentlichen Einfluss dabei aus. Diese Verhältnisse beseitigt man am besten, so dass ein Präparat von ziemlich gleicher Beschaffenheit gewonnen wird, auf nachfolgende Weise. Man löst vier Unzen krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul in 50 Unzen heissem destillirtem Wasser auf und fügt allmälig 5 Drachmen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzu, damit sich kein basisches salpetersaures Quecksilberoxydul bilde, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Sie wird jetzt unter Umrühren mit einer Mischung aus 2 Unzen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 6 Unzen Wasser vermischt, das entstandene Präcipitat rasch decantirt, sodann auf ein Filter gegeben und so lange ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt, worauf man es bei 30—40° C. an einem dunkeln Orte trocknet und in geschwärzten verschlossenen Gläsern aufhebt.

Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen werden beide nur partiell zersetzt, denn das angewandte Ammoniak darf nicht hinreichen, eine vollkommene Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls herbeizuführen, weil das sonst im Uebermaas auftretende salpetersaure Ammoniak sogleich zersetzend auf das schwarze Präcipitat einwirkt. Nehmen wir an, dass sich in den Lösungen 2 At. salpetersaures Quecksilberoxydul und 2 At. Ammoniak begegnen, so geht zunächst durch wechselseitige Einwirkung ihrer Bestandtheile 1 At. salpetersaures Ammoniumoxyd und 1 At. Quecksilberamid hervor, 1 At. salpetersaures Quecksilberoxydul aber bleibt unzersetzt. Der Sauerstoff von einem Atome Quecksilberoxydul bildet mit 1 At. Wasserstoff von 1 At. Ammoniak Wasser, das dadurch auf Amid $= NH_2$ reducirte Ammoniak verbindet sich nun mit dem Quecksilber des desoxydirten Quecksilberoxyduls zu Quecksilberamid $= Hg_2 + NH_2$, und dieses wieder mit dem unzersetzten Atome salpetersaurem Quecksilberoxydul und fällt in Gestalt eines schwarzen Pulvers als $Hg_2\,O + NO_5 + Hg_2 + NH_2$ heraus, während das zweite Ammoniakatom mit der aus dem zersetzten salpetersaurem Quecksilberoxydul frei gewordenen Salpetersäure sich vereinigt und als 1 At. salpetersaures Ammoniak aufgelöst bleibt.

Der schwarze Niederschlag sollte nun nach vorstehender Erklärung eine reine Verbindung von 1 At. salpetersaurem Quecksilberoxydul $= NO_5 + Hg_2\,O$ mit 1 At. Quecksilberamid $= NH_2 + Hg_2$ sein, die Flüssigkeit aber 1 At. salpetersaures Ammoniak enthalten. Da nun aber das salpetersaure Ammoniak ein Bestreben hat mit salpetersaurem Quecksilberoxyde ein leichtlösliches Doppelsalz zu bilden, so veranlasst es auch im Momente seiner eigenen Entstehung wieder eine theilweise Zersetzung des sich gleichzeitig gebildeten schwarzen Niederschlags. — Es entsteht unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zunächst salpetersaures Quecksilberamid, eine weisse Verbindung, die aus salpetersaurem Quecksilberoxyde und Quecksilberamide $= (HgO + NO_5) + NH_2\,Hg_2$ besteht. Diese Verbindung unterliegt aber in Berührung mit salpeter-

saurem Ammoniak einer noch weitern Zersetzung, wobei sich auch ein Theil von letzterem Salze selbst zersetzt, dergestalt, dass Ammoniakgas frei wird, und endlich das leichtlösliche Doppelsalz, eine Verbindung von gleichen Atomen salpetersaurem Quecksilberoxyde und salpetersaurem Ammoniak sich bildet.

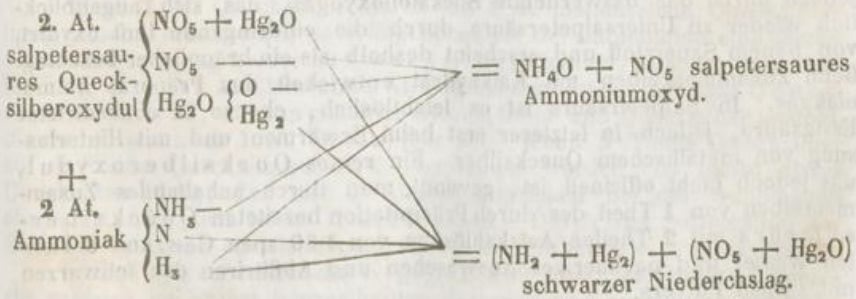
Aus diesem Grunde enthält der officinelle schwarze Niederschlag stets metallisches Quecksilber und etwas salpetersaures Quecksilberoxydamid beigemengt. Je concentrirter die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Ammoniak mit einander vermischt werden und je länger die Flüssigkeit nach erfolgter Präcipitation über dem Präcipitate verweilt, um so mehr schreitet die Zersetzung desselben fort, so dass man nur bei Anwendung bestimmter quantitativer Mischungsverhältnisse und bei rascher Absonderung des Präcipitates ein Product von möglichst gleichartiger Zusammensetzung erlangen kann.

Verfolgt man die Bildungen und Zersetzungen, welche bei der beschriebenen Darstellung des Hahnemann'schen Quecksilberpräparates eintreten auf rationelle Weise, so stellen sich wesentlich drei Hauptacte heraus, obgleich dieselben gleichzeitig neben einander vor sich gehen und einander rasch folgen.

Im ersten Acte ist das Hauptproduct ein schwarzer Niederschlag = $(NH_2 + Hg_2) + (NO_5\ Hg_2O)$, salpetersaures Quecksilberoxydul-amid.

Im zweiten zersetzt sich wieder ein Theil dieses Niederschlags. Es entsteht unter Abscheidung von metallischem Quecksilber eine weisse Verbindung aus $(NH_2 + Hg) + (NO_5 + HgO)$ bestehend, salpetersaures Quecksilberoxyd-amid. Beide gesellen sich dem noch unzersetzten, schwarzen Niederschlage zu und bilden mitsammen das officinelle Präparat. Dieses ist demnach, wenn es rasch abgesondert wird, als eine Verbindung zu betrachten von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilberamid nebst einer unbestimmten Menge (bis gegen 20 p. C.) metallischem Quecksilber und etwas von der weissen Verbindung. Das Hahnemann'sche Quecksilber kann daher durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(Hg_2O + NO_5) + NH_2\ Hg_2, + x\ Hg, + (x\ HgO + NO_5) + NH_2\ Hg$.

I.



II.

1 At. schwarzer Niederschlag, nebst salpetersaurem Ammoniak $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 + Hg_2 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Hg_2 \end{array} \right. \\ NO_5 + Hg_2O \left\{ \begin{array}{l} NO_5 \\ HgO \\ Hg \end{array} \right. \end{array} \right.$

$NH_2 + Hg$ } = salpetersaures Quecksilberamid, (weisse Verbindung).

$NO_5 + HgO$

= 2 Hg metallisches Quecksilber.

III.

3 At. salpetersaures Ammoniumoxyd $\left\{ \begin{array}{l} 2\,NO_5 + NH_4O \\ NO_5 \\ NH_4O \left\{ \begin{array}{l} NH_3 \\ H \end{array} \right. \end{array} \right.$

= 2 At. NH_3 Ammoniak.

nebst

1 At. salpetersaurem Quecksilberoxyd-Amid $\left\{ \begin{array}{l} NO_5 \quad HgO \\ NH_2 + Hg \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Hg \end{array} \right. \end{array} \right.$

$HgO + NO_5 + NO_5 + HgO + 2\,NO_5 + NH_4O$. = Leichtlösliches Doppelsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Ammoniak bestehend.

Eigenschaften. Es bildet ein sammetschwarzes, geruch- und geshmackloses Pulver, das sich beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollkommen verflüchtigt, in einer pyrochemichen Glasröhre aber, ohne zu schmelzen sich vollständig in Wasser, Stickstoffoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt. Das metallische Quecksilber, das sich dabei zuerst als grauer Staub in dem vordern Theile der Glasröhre anlegt, empfängt jedoch durch das freiwerdende Stickstoffoxydgas, das sich augenblicklich wieder zu Untersalpetersäure durch die eindringende Luft oxydirt, von neuem Sauerstoff und erscheint deshalb als ein bräunlicher Beschlag. Beim Zusammenreiben mit Kalkhydrat entwickelt das Präparat Ammoniakgas. In Salpetersäure ist es leichtlöslich, ebenso in concentrirter Essigsäure, jedoch in letzterer erst beim Erwärmen und mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber. Ein reines Queksilberoxydul, das jedoch nicht officinell ist, gewinnt man durch anhaltendes Zusammenreiben von 1 Theil des durch Präcipitation bereiteten Quecksilberchlorürs mit 2 Theilen Aetzkalilösung von 1,30 spec. Gew. und 3 Theilen Wasser und nachheriges Auswaschen und Abfiltriren des schwarzen unlöslichen Pulvers.

Prüfung. Wenn es eine graue Farbe besitzt, so enthält es viel von dem salpetersaurem Quecksilberoxyd-Amid und damit geschüttelte verdünnte Salzsäure gibt mit Schwefelwasserstoffgas ein schwarzes Präcipitat. Wenn es absichtlich mit schwarzem Schwefelquecksilber verfälscht sein sollte, so verbreitet es beim Erhitzen an der Luft den Geruch nach schwefliger Säure und beim Behandeln mit Salpetersäure scheiden sich Schwefelflocken ab.

4) Quecksilberchlorür. Mildes salzsaures Quecksilber. Calomel.

Hydrargyrum chloratum. Hydrargyrum muriaticum mite. Calomelas.

$Hg_2 Cl = 238,33.$

Darstellung. Dieses schon im Anfang des 17. Jahrhunderts bekannte Präparat kann auf mehrfache Weise erhalten werden, allein es kommen in der Regel nur zwei Methoden in Anwendung und zwar die älteste davon am häufigsten.

a) Man reibt in einem Porzellanmörser 1 At. Quecksilberchlorid = 136,9 G.-Th. mit 1 At. metallischem Quecksilber = 101,43 G.-Th., was so ziemlich dem Verhältniss von 4 Theilen des ersteren und 3 Theilen des letzteren entspricht, unter Besprengen mit Alkohol zusammen, bis das Ganze ein graues Pulver bildet, füllt hierauf mit diesem Gemeng grosse Medicingläser bis zum dritten Theile an, stellt sie in eine Sandcapelle auf eine $^1/_2$ Zoll hohe Sandunterlage, umgibt sie hierauf bis nahe zur Wölbung mit Sand und erhitzt nun die Capelle Anfangs mässig, dann stärker so lange, bis der Inhalt der Gläser sich sublimirt hat.

Durchs Benetzen mit Weingeist beim Reiben des Quecksilberchlorids wird das Stäuben dieses giftigen Präparates verhindert, und damit die Feuchtigkeit wieder verdunste, werden die Mündungen der Gläser in der Sandcapelle erst mit locker schliessenden Kreidestöpseln geschlossen, wenn die Sublimation der Masse beginnt. Ist diese beendigt, so werden die Gläser aus dem Sande gezogen, noch warm mit einem nassen Schwamme bestrichen, wodurch das Glas abspringt, die compacte Masse fein gerieben, einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen, damit kleine Antheile von etwa noch darin befindlichem Quecksilberchlorid entfernt werden, und endlich in schwarzen Gläsern aufbewahrt.

Wenn 1 At. Quecksilberchlorid mit 1 At. metallischem Quecksilber innig gemengt erhitzt wird, so erfolgt schon vor der Sublimation eine chemische Durchdringung beider zu Quecksilberchlorür, also zu einer Verbindung, die aus 1 At. Chlor und 2 At. Quecksilber besteht, denn das Quecksilberchlorid, das aus gleichen Atomen Chlor und Quecksilber besteht, nimmt einfach noch 1 At. Quecksilber auf. Wenn 3 Theile Quecksilber auf 4 Theile Quecksilberchlorid angewendet werden, so bleibt etwas Quecksilber übrig, das sich in kleinen Kügelchen bei der Sublimation absondert, die sich leicht trennen lassen. Durch die Sublimation der Masse gewinnt man ein dichtes, krystallinisches Sublimat von weisser Farbe.

b) Auf hydrochemischem Wege bekömmt man das Quecksilberchlorür sogleich im höchst feinzertheilten Zustande und entgeht so der Mühe des Zerreibens. Es wird zu diesem Behuf 1 Theil krystallisirtes salpe-

tersaures Quecksilberoxydul zerrieben und unter Hinzufügung von kleinen Antheilen Salpetersäure in 12 Theilen destillirten Wasser aufgelöst und filtrirt. Dieser Lösung mischt man hierauf unter Umrühren so lange von einer filtrirten Kochsalzlösung zu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, decantirt, wäscht das Präcipitat aus und hebt es in schwarzen Gläsern auf.

Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen tritt das Chlor des Kochsalzes mit dem Quecksilber der salpetersauren Quecksilboroxydulauflösung zusammen und fällt als Quecksilberchlorür in Gestalt eines weissen Pulvers heraus; das Natrium des zersetzten Kochsalzes aber empfängt den Sauerstoff des Quecksilberoxyduls, oxydirt sich, und bildet mit der freigewordenen Salpetersäure salpetersaures Natron das in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Da nun in 1 At. Quecksilberoxydul nur 1 At. Sauerstoff enthalten ist, 1 At. dieses Salzes aber 1 At. Kochsalz zur Zersetzung bedarf, so reicht der Sauerstoff gerade zur Oxydation des Natriums hin.

Eigenschaften. Das Quecksilberchlorür erscheint im sublimirten Zustande in festen, weissen, verworren krystallinischen Massen, die beim Drücken mit einem festen Körper schwach ins Gelbliche spielen. Das durch Präcipitation dargestellte, bildet ein zartes weisses Pulver von 7,7 spec. Gew. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, und lässt sich im Platinlöffelchen erhitzt, vollständig verflüchtigen. Beim Uebergiessen mit Kali- oder Ammoniakflüssigkeit wird es zersetzt und schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden. Es besteht aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Chlor = Hg_2 Cl.

Prüfung. Eine Verunreinigung mit dem giftigen Quecksilberchloride erkennt man leicht daran, dass damit geschütteltes Wasser nach dem Filtriren mit Kalkwasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd und mit Schwefelwasserstoffgas einen schwarzen von Schwefelquecksilber hervorbringt. Die übrige normale Beschaffenheit erhellt aus den angeführten Eigenschaften.

5) Quecksilberchlorid. Aetzender Quecksilbersublimat.

Hydrargyrum bichloratum. Hydrargyrum muriaticum corrosivum.

Hg Cl = 136,9.

Darstellung. Das Quecksilberchlorid wird in der Regel von den Pharmaceuten aus chemischen Fabriken bezogen, woselbst es meistens durch Sublimation einer Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz dargestellt wird. Man bringt zu diesem Behufe ein inniges Gemisch von trockenem schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit der Hälfte seines Gewichtes gepulvertem trockenem Kochsalze in Glaskolben, füllt sie zu $^1/_3$ damit an, und erhitzt sie bei mässigem Feuer so lange, bis die Oberfläche des Pulvers auf dem Boden der Kolben keine weissen Streifen mehr wahrnehmen lässt, worauf man in dem obern Raume der Kolben das verlangte Präparat in dichten,

verworren krystallisirten, weissen Massen antrifft, die man vom Glase dadurch trennt, dass man die Kolben noch heiss mit einem nassen Schwamme überfährt, worauf das Glas splittert und abspringt. Wenn man die Sublimation in Retorten vornimmt und mit dem Erhitzen fortfährt, bis die Wölbung der Retorte nicht mehr warm wird, so geht man sicherer, denn es muss eine zu starke Hitze vermieden werden, weil sonst Sublimat dampfförmig entweichen und ein Theil desselben auch schmelzen und auf den Boden zurücktropfen würde.

Durch wechselseitige Zersetzung der beiden mit einander in Contact gebrachten Salze wird Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron gebildet. Ersteres legt sich im oberen Raume als Sublimat an, letzteres bleibt auf dem Boden liegen. Da nun in 1 At. schwefelsaurem Quecksilberoxyde 1 At. Quecksilberoxyd enthalten ist, so reicht dessen Sauerstoff gerade hin das Natrium in 1 At. Kochsalz zu oxydiren, damit es nachher die freigewordene Schwefelsäure neutralisire, während das Chlor des Kochsalzes mit dem Quecksilber zusammentritt und Quecksilberchlorid, eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 At. Chlor $= Hg + Cl$, bildet. Wenn das obige Mischungsverhältniss von Kochsalz und schwefelsaurem Quecksilberoxyde angewendet wird, so darf man sich überzeugt halten, dass alles schwefelsaure Quecksilberoxyd zersetzt wird und noch etwas Kochsalz, was keinen Nachtheil verursacht, übrig bleibt. Auf hydrochemischem Wege lässt sich in kürzester Zeit Quecksilberchlorid herstellen, wenn man unter Mitwirkung von Wärme rothes Quecksilberoxyd in Salzsäure auflöst und die klare Auflösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft. Der Sauerstoff des Oxyds bildet hiebei mit dem Wasserstoffe der Salzsäure Wasser, das Chlor der letzteren aber mit dem Quecksilber Quecksilberchlorid.

Wird aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung durch concentrirte Salzsäure Quecksilberchlorür präcipitirt und der Flüssigkeit noch so viel Salzsäure zugesetzt, als bereits zum Präcipitiren erforderlich war, so löst sich das Präcipitat beim Erhitzen wieder auf und man bekömmt durchs Verdampfen und Krystallisiren ebenfalls ein vollkommen reines Salz.

Zur Zersetzung von 1 At. salpetersaurem Quecksilberoxydul ist 1 At. Salzsäure erforderlich. Es wird hiedrch 1 At. Quecksilberchlorür präcipitirt, 1 At. Wasser gebildet und 1 At. Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Wird nun diese Mischung noch mit 1 At. Salzsäure erhitzt, so wird diese durch die vorhandene Salpetersäure zersetzt; es wird 1 At. Chlor frei, welches das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid verwandelt und durch Verdampfen und Krystalliren der Lösung gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Das durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorid erscheint in festen, weissen, krystallinischen Massen, ist an den Kanten durchscheinend von muschlichem Bruch und 5,42 spec. G. Das krystallisirte kömmt in prismatischen Säulen und in nadelförmigen farblosen Krystallen vor. Es schmilzt beim Erhitzen, kocht hierauf und verdampft vollständig. Sein Geschmack ist höchst ekelhaft, zusammenschrumpfend metallisch. Es ist leichtlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, bedarf von ersterem 3 Theile, von Alkohol nur $2^1/_2$ Theile und

vom Wasser 16 Theile bei gewöhnlicher Temperatur, 3 Theile aber nur bei 100° C. Am Lichte wird die wässrige Lösung zersetzt, es wird Sauerstoff abgeschieden, Salzsäure gebildet und Quecksilberchlorür präcipitirt. Durch fixe Alkalien entstehen braunrothe oder orangenfarbene Präcipitate, Ammoniakflüssigkeit fällt eine weisse Verbindung von Amidquecksilber mit Chlorquecksilber, und beim Glühen mit Kali- oder Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre scheidet sich metallisches Quecksilber ab.

Prüfung. Die vorbemerkten Eigenschaften sind die besten Kriterien der Reinheit. Bliebe beim Auflösen in Wasser ein weisser Rückstand, der beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit schwarz würde, sich aber beim Erhitzen vollständig verflüchtigte, so könnte es Quecksilberchlorür sein. Eine Quecksilberchloridlösung verhält sich gegen die meisten Reagentien wie die meisten Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Sauerstoffsäure und es ist darüber das Bd. 3. S. 77 Angeführte zu berücksichtigen.

6) Quecksilberchloridamid. Weisser Quecksilberpräcipitat.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus.

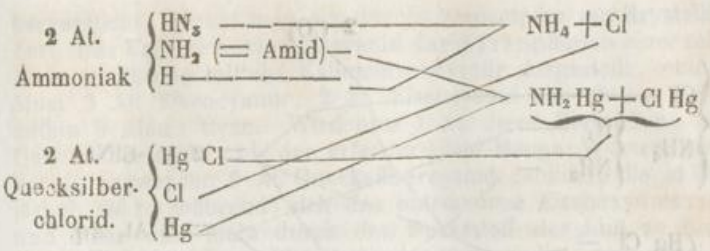
a) $Hg\,Cl + NH_2\,Hg = 254{,}3$ oder

b) $Hg\,Cl + NH_2\,Hg + 2\,Aq. = 272{,}3$.

Darstellung. Die chemische Constitution dieses schon seit dem 13ten Jahrhunderte bekannten Präparats hat man erst in neuern Zeiten genauer ausgemittelt. Sie ist verschieden, je nach der Methode der Darstellung, und es unterscheidet sich insbesondere nach Wittsteins Untersuchungen das durch kohlensaures Natron nach der ältern Vorschrift bereitete durch den Gehalt von 2 At. Wasser.

a) Man löst eine beliebige Menge Quecksilberchlorid in der 20 fachen Menge destillirten Wasser auf und versetzt hierauf die filtrirte Lösung unter Umrühren mit so viel von der officinellen Ammoniakflüssigkeit, bis die Lösung schwach basisch reagirt, worauf man das Ganze zum Absetzen des weissen Niederschlags der Ruhe überlässt, die klar gewordene Flüssigkeit abgiesst, den Niederschlag auf ein Filter gibt und nur mit so viel destillirtem Wasser nachspült, als nothwendig ist, den Niederschlag aus dem Präcipitirgefässe vollends aufs Filter zu bringen, der sodann in gelinder Wärme getrocknet und in einem gegen das Licht geschützten Glase aufbewahrt wird.

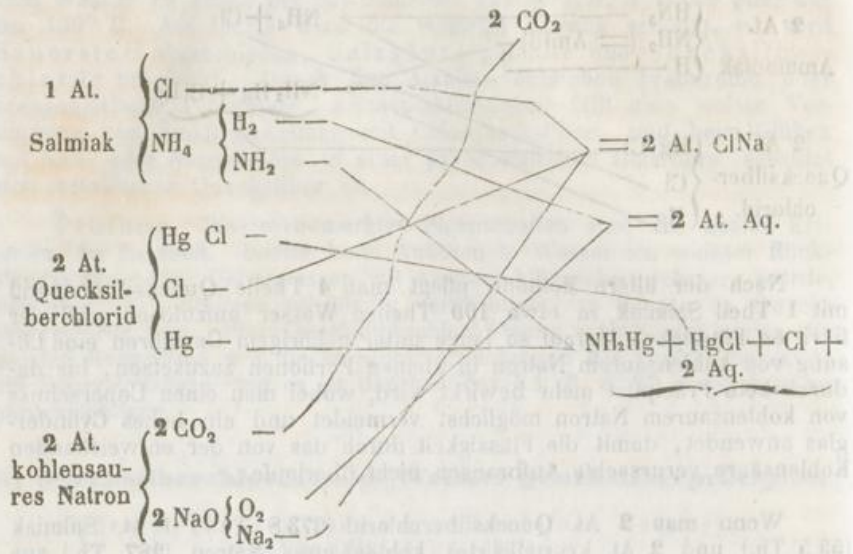
In diesem Processe wird das Ammoniak wie das Quecksilberchlorid partiell zersetzt. Es wird Chlorammonium und Quecksilberamid gebildet; ersteres bleibt in der Flüssigkeit gelöst, letzteres dagegen vereinigt sich mit unzersetztem Quecksilberchlorid und fällt als ein weisses, schweres Pulver zu Boden. Nimmt man 2 At. Quecksilberchlorid und 2 At. Ammoniak als mit einander in Contact tretend an, so lässt sich der Vorgang durch nachstehendes Schema versinnlichen:



Nach der ältern Methode pflegt man 4 Theile Quecksilberchlorid mit 1 Theil Salmiak in etwa 100 Theilen Wasser aufzulösen und der filtrirten Flüssigkeit hierauf so lange unter gehörigem Umrühren eine Lösung von kohlensaurem Natron in kleinen Portionen zuzusetzen, bis dadurch kein Präcipitat mehr bewirkt wird, wobei man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron möglichst vermeidet und ein hohes Cylinderglas anwendet, damit die Flüssigkeit durch das von der entweichenden Kohlensäure verursachte Aufbrausen nicht überlaufe.

Wenn man 2 At. Quecksilberchlorid (273,8 Th.), 1 At. Salmiak (53,5 Th.) und 2 At. krystallisirtes kohlensaures Natron (287 Th.) zur Herstellung des Präcipitates anwendet, so erhält man es von untadelhafter Beschaffenheit. Ein kleiner Ueberschuss von Salmiak ist aber sehr vortheilhaft, weil er verhindert, dass das sich Anfangs bildende doppelt kohlensaure Natron zersetzend auf den Niederschlag einwirkt, wodurch er gelblich erscheint. Das Präcipitat muss mehrmals decantirt werden, denn es hält sonst etwas Chlornatrium zurück, das sich gebildet hat.

Beim Vermischen der kohlensauren Natronlösung mit der Lösung des Doppelsalzes erfolgt folgende Wechselwirkung: Die Kohlensäure wird abgeschieden, das Chlor des Salmiaks so wie das Chlor von einem Atome Quecksilberchlorid tritt zum Natrium und bildet Chlornatrium, das gelöst bleibt, die beiden Sauerstoffatome aus dem Natron empfangen 2 At. Wasserstoff aus dem Ammonium des Salmiaks und bilden Wasser; das Ammonium wird dadurch zu Amid (= NH_2) reducirt, einigt sich mit dem aus dem zersetzten Quecksilberchlorid abgeschiedenen Quecksilber zu Quecksilberamid, das sich endlich mit dem noch unzersetzten Quecksilberchloride und den beiden Atomen Wasser verbindet und als ein weisses Präcipitat herausfällt.



Eigenschaften. Es ist ein blendend weisses geruchloses schweres Pulver, von unangenehmem metallischen Geschmack, gibt beim Zusammenreiben mit Kalkhydrat Ammoniakgas unter Abscheidung von rothgelbem Quecksilberoxyd aus. In Wasser ist es unlöslich, vollkommen löslich aber in Salzsäure. In hoher Temperatur wird es vollkommen verflüchtigt unter Entwickelung von Stickstoffgas, Wasser, Ammoniak und Quecksilberchlorür. Das mit Ammoniak bereitete Präcipitat verflüchtigt sich ohne zu schmelzen, das mit kohlensaurem Natron dargestellte aber schmilzt erst zu einer gelblichen Flüssigkeit, bevor es sich verflüchtigt.

Prüfung. Sie ergibt sich aus den Eigenschaften des Präparates.

7) Quecksilbercyanid. Blausaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum cyanatum. Hydragyrum borussicum s. zooticum.

Hg Cy = 127,85.

Darstellung. Es gibt verschiedene Methoden zur Herstellung dieses Präparates, unter welchen die nachfolgende eine der einfachsten ist, wenn man nicht geradezu Quecksilberoxyd in Blausäure auflösen und durchs Verdampfen zur Krystallisation bringen will.

Man kocht in einer Porzellanschale 1 Th. Pariserblau oder Eisencyanürcyanid mit 2 Th. fein zerriebenen rothen Quecksilberoxyd und 16 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren und Ergänzen des verdunstenden Wassers, bis die blaue Farbe verschwunden, das Quecksilberoxyd sich gelöst und braunes Eisenoxydhydrat sich abgeschieden hat, filtrirt sodann die Flüssigkeit, setzt derselben in kleinen Antheilen Blausäure zu bis sie nicht mehr basisch reagirt und der Geruch der Blausäure

hervorsticht, worauf man sie durchs Verdampfen zur Krystallisation befördert. Das Kaliumeisencyanürcyanid durch Präcipitation einer schwefelsauren Eisenoxydlösung mittelst Kaliumeisencyanür dargestellt, enthält in einem Atom 3 At. Eisencyanür, 2 At. Eisencyanid und 9 At. Wasser, besitzt mithin 9 Atome Cyan. Wird nun 1 At. dieser Verbindung mit 9 Atomen Quecksilberoxyd und der erforderlichen Menge Wasser hinlänglich gekocht, so werden 9 At. Quecksilbercyanid gebildet, die in Wasser leichtlöslich sind, während sich das entstandene Eisenoxyduloxyd abscheidet und mehr und mehr durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenoxyd oxydirt. Ein Zusatz von Blausäure ist nothwendig, um dabei befindliches basisches Quecksilbercyanid zu neutralisiren, da auch bei länger fortgesetztem Kochen eine geringe Menge Pariserblau unzerlegt bleibt.

1 Th. Pariserblau und 2 Th. Quecksilberoxyd entsprechen fast genau 1 At. Eisencyanürcyanid und 9 At. Quecksilberoxyd, so dass ein geringer Ueberschuss von Quecksilberoxyd durch nachherige Neutralisation mit Blausäure noch beseitigt wird

1 At. Eisencyanürcyanid	3 Fe Cy	3 Fe, 3 Cy	= 9 At. HgCy
	2 Fe_2 Cy_3	4 Fe, 6 Cy	
	9 Aq.		
9 At. Quecksilberoxyd	9 Hg		
	9 O		= Fe_7O_9 Eisenoxyduloxyd.

Eigenschaften. Es krystallisirt in luftbeständigen, weissen, undurchsichtigen Säulen, besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack, ist löslich in 20 Theilen Weingeist von 80 p. C. und in 11 Th. Wasser und zerfällt beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre in Cyangas, metallisches Quecksilber und Paracyan, welches als schwarzer Beschlag in der Röhre zurückbleibt. Durch Wasserstoffsäuren wird es unter Bildung von Blausäure zersetzt. Es ist ein wasserfreies Salz aus 1 At. Cyan und 1 At. Quecksilber bestehend.

Prüfung. Die besondere Form und Farbe der Krystalle, die vollständige Löslichkeit in Wasser, das indifferente Verhalten der Lösung gegen Curcumapapier, sprechen für die normale Beschaffenheit des Salzes. Enthält es basisches Quecksilbercyanid, so reagirt die Lösung alkalisch, das Salz erscheint in kleinen büschelförmig gruppirten säulen- und nadelförmigen Krystallen und ist leichter löslich. Die Lösung darf ferner weder durch Salzsäure noch durch Kalilösung getrübt werden.

8) Quecksilberjodür.

Hydrargyrum jodatum.

$\dot{H}g_2J$ = 329,42.

Darstellung. Es lässt sich auf zweierlei Weise darstellen, ent-

weder durch unmittelbares Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber, oder mittelst Zersetzung einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung durch eine Jodkaliumlösung. Im letzteren Falle darf nur die Quecksilberlösung kein Oxyd enthalten.

Im ersten Falle reibt man 8 Theile Quecksilber mit 5 Theilen Jod in einem bedeckten Porzellanmörser unter Hinzufügung einiger Tropfen Weingeist so lange zusammen, bis das Ganze ein homogenes, dunkel gelblichgrünes Pulver darstellt, in welchem mittelst der Loupe keine metallischen Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind.

Man fügt nun eine grössere Quantität Weingeist hinzu bringt das Ganze auf ein Filter und wäscht es solange mit Weingeist aus, bis das Filtrat durch Schwefelammonium keine Schwärzung mehr erleidet, worauf das Filter mit seinem Inhalte an einem dunkeln Orte bei 30—40° C. getrocknet wird.

Beim ersten Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber bildet sich Quecksilberjodit, wie auch die rothe Farbe anzeigt, das aber allmälig mehr Quecksilber aufnimmt und endlich in Quecksilberjodür übergeht. Das Auswaschen mit Weingeist hat zum Zweck noch vorhandenes Quecksilberjodit zu entfernen.

Nach der zweiten oben angedeuteten Methode löst man salpetersaures Quecksilberoxydul unter Zutröpfeln von nur so viel Salpetersäure als zur Wiederauflösung des sich dabei ausscheidenden basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls nothwendig ist, in 16 Theilen Wasser auf und fügt zu dieser Lösung so lange in kleinen Antheilen, unter Umrühren, von einer neutralen Jodkaliumlösung, bis weiter kein Niederschlag entsteht, sondert die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Sedimentiren ab, wäscht ihn mit heissem Wasser und zuletzt mit Weingeist aus, um dabei befindliches Quecksilberjodit zu entfernen, trocknet und hebt ihn in gegen das Licht geschützten Gläsern auf.

Bei dieser Bereitungsart bildet sich durch wechselseitige Zersetzung Quecksilberjodür und salpetersaures Kali, indem das Kalium des Jodkaliums von Quecksilberoxydul Sauerstoff empfängt und sich hierauf mit Salpetersäure vereinigt. Die Lösungen müssen verdünnt zusammengebracht werden, auch ist ein Ueberschuss von Jodkalium zu vermeiden, weil sich sonst Quecksilberjodit bildet, da das Jodkalium des Quecksilberjodür in Jodit verwandelt, was ohnehin zu kleinen Antheilen hiebei stattfindet und wesshalb auch das Präparat nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Weingeist zu behandeln ist, um vorhandenes Quecksilberjodit zu entfernen. Verfährt man in vorbeschriebener Weise, so ist das Präparat reiner als das durchs Zusammreiben von Jod mit Quecksilber dargestellte, weil letzteres in Folge von Quecksilberjoditbildung leicht freies metallischas Quecksilber enthalten kann.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür besitzt eine dunkel gelblichgrüne Farbe, ist unlöslich in Weingeist und Wasser, wird durch Salpetersäure in Quecksilberjodit und Quecksilberoxyd verwandelt, und zerfällt beim Erhitzen in Jodit und metallisches Quecksilber. Dabei wird es, wenn das Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre vorgenommen wird, zuerst gelb, schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich endlich gänzlich. Es muss so viel als möglich bei seiner Darstel-

lung der Einfluss des Lichtes, das zersetzend einwirkt, vermieden, und in dunklen verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Es besteht aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Jod = Hg_2J.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des Quecksilberjodürs ist schon an den vorbemerkten Eigenschaften und an der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen zu erkennen. Einen Gehalt an Quecksilberjodit ermittelt man durchs Schütteln mit Weingeist und nachheriges Verdunsten des Filtrats, wo das Jodit zurückbleibt, das an seiner Farbe etc. als solches erkannt wird.

9) Quecksilberjodit. Rothes Jodquecksilber.

Hydrargyrum bijodatum. Hydrargyrum jodatum rubrum.

Hg J = 227,99.

Darstellung. Man setzt eine Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 20 Theilen Wasser solange, unter fortwährendem Umrühren, zu einer Jodkaliumlösung, aus 1 Th. Jodkalium in 10 Theilen Wasser bereitet, bis kein Niederschlag mehr eintritt, decantirt ihn sodann mehrere Male an einem dunkeln Orte, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn daselbst noch mit warmen Wasser aus, und trocknet ihn im Schatten.

Es muss beim Vermischen der beiden Lösungen ein Ueberschuss von Jodkalium vermieden werden, weil sich sonst ein Theil des Niederschlags wieder auflöst. Kömmt ein Atom Jodkalium mit einem Atom Quecksilberchlorid im flüssigen Zustande zusammen, so erfolgt ein einfacher Wechsel der Bestandtheile. Es wird 1 At. Chlorkalium und 1 At. Quecksilberjodit gebildet. Ersteres bleibt gelöst, letzteres scheidet sich als ein scharlachrothes Pulver ab.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodit besitzt eine brennend-rothe Farbe, wird beim Erhitzen gelb, nach dem Erkalten aber allmählig wieder roth, lässt sich in verschlossenen Gefässen sublimiren, und tritt dabei in Anfangs gelben, später rothwerdenden nadel- und tafelförmigen Krystallen auf, ist im Wasser fast unlöslich, löst sich in 12 Th. siedendem Alkohol und scheidet sich nach dem Erkalten bis auf ein Minimum wieder in Anfangs gelben, später roth werdenden Krystallen ab. Durch Säuren und Alkalien, die es lösen, wird es zersetzt, von Jodkalium aber vollständig aufgelöst. Es besteht aus 1 At. Jod und 1 At. Quecksilber = Hg J.

Prüfung. Im Platinlöffelchen erhitzt, muss es sich vollständig verflüchtigen, und in Alkohol vollständig auflösen.

10) Quecksilberbromür.

Hydrargyrum bromatum.

Hg_2 Br. = 281,25.

Darstellung. Man löst salpetersaures Quecksilberoxydul unter Hinzufügung der erforderlichen Menge von Salpetersäure, damit das sich bildende basische Salz sich wieder zersetze, in seinem zwölffachen Ge-

wichte destillirten Wasser auf und versetzt die filtrirte Lösung bis zur aufhörenden Trübung mit einer Lösung von Bromkalium, decantirt den Niederschlag, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn an einem dunkeln Orte. Das Brom der Bromkaliumlösung vereinigt sich hier mit dem Quecksilber der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung und fällt als ein weisses schweres Pulver, als Quecksilberbromür, nieder. Das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyduls zu Kali, tritt zur Salpetersäure und bleibt als salpetersaures Kali gelöst.

Eigenschaften. Es ist ein zartes, weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollkommen verflüchtigt und bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure braungelbe Bromdämpfe ausgibt. Es besteht aus 1 At. Brom und 2 At. Quecksilber = Hg_2 Br.

Prüfung. Wegen seiner Aehnlichkeit mit Quecksilberchlorür kann es mit diesem verfälscht seyn. Man hat in solchem Falle das Präparat durch Schwefelsäure in einer kleinen Retorte zu zersetzen und das Destillat mit Aether zu behandeln, wo man eine orangerothe Lösung von Brom in Aether bekömmt. Das Quecksilberbromür unterscheidet sich auch vom Quecksilberchlorür durch geringere Löslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit. Ueber die Trennung des Broms vom Chlor s. Bd. 3. S. 29.

11) Quecksilberbromid.

Hydrargyrum bibromatum.

Hg Br. = 179,82.

Darstellung. Man bringt in einen kleinen Glaskolben 4 Theile reines Quecksilber und 16 Theile Wasser, fügt hierauf $3\frac{1}{2}$ Theile Brom hinzu, schüttelt bis das Quecksilber verschwunden ist, erhitzt hierauf bis zum Sieden und setzt dabei so viel Wasser zu, bis das abgeschiedene weisse pulverförmige Salz aufgelöst ist, filtrirt noch siedend heiss und lässt erkalten. Die gebildeten Krystalle werden nach 24 Stunden gesondert, in gelinder Wärme getrocknet und in einem geschwärzten Glase aufbewahrt, die Mutterlauge aber durchs Verdampfen wieder zur Krystallisation befördert.

Brom und Quecksilber wirken beim Zusammentreffen heftig auf einander ein. Es entsteht zuerst Quecksilberbromür, das aber rasch in Quecksilberbromid übergeht und sich als weisses Pulver abscheidet, da das vorhandene Wasser nicht zu seiner Auflösung hinreicht. Wird die Flüssigkeit später zum Sieden erhitzt und dabei soviel Wasser zugesetzt, bis das Ganze klar erscheint, so scheidet sich nach dem Erkalten des heissen Filtrats der grösste Theil des Quecksilberbromids in Krystallen ab. Brom und Quecksilber vereinigen sich mit solcher Heftigkeit, wenn sie ohne Wasser zusammengebracht werden, dass ein grosser Theil des Broms sich dabei verflüchtigt, und man sucht deshalb diese Wirkung durch einen Wasserzusatz zu mässigen. Wird jedoch zuviel Wasser hinzugefügt, so löst sich ein grosser Theil des Broms in Wasser auf und entgeht der Einwirkung des Quecksilbers.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, rectangulären, plattgedrückten Säulen, die einen ekelhaften, metallischen Geschmack besitzen, sich leicht in Aether und Weingeist lösen, in Wasser jedoch schwerlöslich sind. Bei gewöhnlicher Temperatur werden 12 Th. Weingeist von 80 p. C. und 250 Th. Wasser zur Auflösung von einem Theile erfordert. Beim Siedpuncte bedarf es vom Alkohol dagegen nur 3 und vom Wasser nur 25 Theile. Es besteht aus 1 At. Brom und 1 At. Quecksilber = Hg Br.

Prüfung. Sie wird auf die beim Quecksilberbromür angezeigte Weise vorgenommen. Vom Quecksilberchloride unterscheidet sich das Salz wesentlich schon durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser.

12) Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

$$Hg_2\,O + NO_5 + 2\ Aq. = 283{,}12.$$

Darstellung. Man giesst auf Quecksilber die gleiche Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,25 sp. G., nachdem man sie mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt hat, und lässt das Ganze solange an einem kühlen Orte stehen, bis das Quecksilber sich beinahe aufgelöst hat und bedeutende Krystallbildung erfolgt ist. Die Krystalle werden sodann herausgenommen, mit etwas Wasser abgespült, auf einer Porzellanschale in gelinder Wärme getrocknet und in einem verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte aufbewahrt.

Es lässt sich nur in der Kälte und bei Anwendung von etwas Salpetersäure im Ueberschuss ein reines Oxydulsalz herstellen. Wenn man Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhitzt, so wird basisches, salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet, und wenn man Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, so entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd. In der Kälte gibt ein Theil der Salpetersäure 3 At. Sauerstoff an das Quecksilber ab und verwandelt sich dabei zuerst in Salpetergas, das aber sogleich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Untersalpetersäure übergeht. Das gebildete Quecksilberoxydul verbindet sich hierauf mit unzersetzter Salpetersäure und scheidet sich in Verbindung mit 2 At. Wasser als salpetersaures Quecksilberoxydul in Krystallen ab.

Eigenschaften. Das Salz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, besitzt einen ekelhaften Metallgeschmack, löst sich unzersetzt in einer geringen Menge Wasser auf, wird aber durch eine grössere Quantität partiell zersetzt und in ein saures und ein basisches Salz verwandelt. Beim Zusammenreiben mit 2 Theilen Wasser unter Hinzufügung von ohngefähr dem 8ten Theile seines Gewichts Salpetersäure von 1,20 sp. G. löst es sich vollständig in noch hinzugefügten 8 Theilen Wasser auf und bildet eine Solution, die überall da angewendet werden kann, wo man das salpetersaure Quecksilberoxydul zur Darstellung anderer Quecksilberoxydulsalze bedarf. Wird es mit Wasser gekocht, so scheidet sich der sogenannte Salpeterturpith aus 4 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Salpetersäure bestehend, aber stets etwas metallisches

Quecksilber enthaltend, ab; das Oxydulsalz bleibt mit der freien Säure und etwas gebildetem salpetersaurem Quecksilberoxyde gelöst. Aehnlich verhält sich das salpetersaure Quecksilberoxydul auch beim Behandeln mit kaltem Wasser, doch beseitigt man dieses Zerfallen durch Zusatz von etwas Salpetersäure.

Prüfung. Wenn es vollkommen frei von Oxyd ist, so bilden die Krystalle beim Zusammenreiben mit überschüssiger Kochsalzlösung einen reinen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür und die klar abfiltrirte Flüssigkeit erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Schwärzung, und wird durch Kalilösung nicht gelb präcipitirt. Enthält es ein basisches Salz, wie das in der Wärme dargestellte Salz, so erscheint der Niederschlag mehr oder weniger grau. Ein reines Salz bildet mit Ammoniakflüssigkeit einen schwarzen Niederschlag.

13) Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum nitricum.

$$HgO + NO_5 + x\ Aq. \text{ oder}$$
$$2\,HgO + NO_5 + 2\ Aq. = 181{,}67.$$

Darstellung. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd lässt sich nur in flüssiger Form herstellen, besteht aus 1 At. Quecksilberoxyd, 1 At. Salpetersäure und mehr oder weniger Wasser. Es wurde ehemals unter dem Namen Mercurius nitrosus, Liquor Hydrargyri oxydati nitrici, als eine farblose Flüssigkeit von 1,180 spec. Gew. aufbewahrt, die etwa $^1/_{12}$ Quecksilberoxyd enthält, und durchs Auflösen von rothem Quecksilberoxyde in verdünnter Salpetersäure bereitet werden kann. Versucht man Krystalle zu bilden, so erlangt man allerdings nach dem Erkalten der ziemlich durch Verdampfen concentrirt gemachten Flüssigkeit ein Aggregat von farblosen, spiessigen Krystallen, die aber ein basisches Salz bilden und aus 2 At. Quecksilberoxyd, 1 At. Salpetersäure und 2 At. Wasser bestehen. Sie müssen in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da sie Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen und zerfliessen.

Prüfung. Ob das Salz frei von Oxydulsalze ist, erkennt man daran, dass dasselbe in einer Kochsalzlösung keinen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervorbringt.

14) Essigsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

$$2\,Hg_2O + \bar{A} = 262{,}38.$$

Darstellung. Man löst krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul unter Zutröpfeln von etwas Salpetersäure in der 20fachen Gewichtsmenge Wasser auf, filtrirt die Lösung und versetzt sie hierauf solange mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kali oder Natron in 8 Theilen Wasser, bis keine Trübung mehr erfolgt, worauf man das

Ganze der Ruhe überlässt, nach erfolgter Klärung die Flüssigkeit abgiesst, das klein krystallinische Salz auf ein Filter bringt, zu wiederholten Malen mit destillirtem kaltem Wasser auswäscht und an einem dunkeln Orte bei 30—50° C. trocknet und endlich in geschwärzten Gläsern aufhebt. Es findet hiebei ein einfacher Wechsel der Bestandtheile der mit einander in Berührung gebrachten Solutionen Statt, dergestalt, dass essigsaures Quecksilberoxydul, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit abscheidet, und salpetersaures Kali oder Natron gebildet wird. Letzteres bleibt aufgelöst, wird vom Niederschlage abgegossen und vollständig durchs Auswaschen entfernt.

Eigenschaften. Das essigsaure Quecksilberoxydul erscheint in silberglänzenden, leichten, schuppigen Krystallen, die einen ekelhaften Metallgeschmack besitzen, gegen 400 Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordern, durch kochendes Wasser in essigsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber verwandelt werden, sich auch am Lichte zersetzen und schwarz werden, und beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen sich vollständig zersetzen und ohne Rückstand verflüchtigen. Es besteht aus 1 At. Essigsäure und 2 At. Quecksilberoxydul $\overline{A} + 2\ Hg_2O$.

Prüfung. Die vollständige Verflüchtigung zeigt, dass es kein salpetersaures Natron oder Kali enthält, was leicht der Fall sein kann, wenn es aus zu concentrirten Lösungen gebildet und nicht genug ausgewaschen worden war. Mit Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung gibt es schwarze Niederschläge von Quecksilberoxydul.

15) Essigsaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum aceticum oxydatum.

$$HgO + \overline{A} = 160{,}95.$$

Darstellung. Man trägt solange reines, feinzerriebenes, rothes Quecksilberoxyd unter schwachem Erwärmen in concentrirte Essigsäure, bis diese nichts mehr davon aufnimmt, und überlässt sodann die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, oder stellt sie unter eine Glocke über Schwefelsäure, wo sich das essigsaure Quecksilberoxyd in perlmutterglänzenden vierseitigen Tafeln abscheidet, die sich leicht in Wasser lösen und bei 70° C. nur 4 Theile erfordern, durchs Kochen aber partiell zersetzen und essigsaures Quecksilberoxydul bilden. Sie werden von der Flüssigkeit getrennt, im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt, da das Licht zersetzend darauf einwirkt.

Prüfung. Es verhält sich in der Wärme wie das essigsaure Quecksilberoxydul, die Auflösung aber gibt mit Kalilösung einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Von dem Oxydulsalze unterscheidet es sich überdies noch durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

16) Phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum.

$$2\ Hg_2O + PO_5 = 493{,}14.$$

Darstellung. Man versetzt eine klare Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in 20 Theilen Wasser (nach der bei diesem Salze mitgetheilten Weise angefertigt) solange mit einer Auflösung von reinem phosphorsauren Natron, bis kein Niederschlag mehr entsteht, lässt denselben sodann absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, wiederholt das Decantiren mit neuen Antheilen Wasser mehrere Male, bringt ihn endlich auf ein Filter, und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat das Lakmuspapier nicht mehr röthet. Es wird hierauf in gelinder Wärme getrocknet und an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Es bildet sich beim Zusammentreffen der beiden Lösungen durch wechselseitigen Austausch ihrer Bestandtheile salpetersaures Natron und phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Eigenschaften. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul erscheint als ein fein krystallinisches, geruch- und geschmackloses, weisses Pulver, das unauflöslich in Wasser und Weingeist ist, sich aber in Salpetersäure löst, beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen schmilzt, Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber ausgibt und die Phosphorsäure noch mit etwas Quecksilber als glasartige Masse zurücklässt. Beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung oder Ammoniakflüssigkeit scheidet sich schwarzes Quecksilberoxydul ab.

Prüfung. Sie ist in den angeführten Eigenschaften angedeutet.

17) Phosphorsaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum phosphoricum.

$$2\ HgO + PO_5 = 290{,}28.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Salzes wird gerade so wie die des phosphorsauren Quecksilberoxyduls ausgeführt, nur wendet man eine salpetersaure Quecksilberoxydauflösung dazu an.

Eigenschaften und Prüfung. Es bildet ein weisses, in Wasser und Weingeist unauflösliches Pulver, das einen metallischen Geschmack besitzt, beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung rothgelb wird und Quecksilberoxyd abscheidet, beim Erhitzen aber sich wie das Oxydulsalz verhält.

18) Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

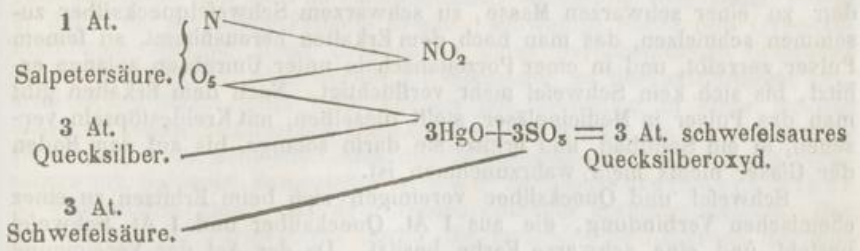
Hydrargyrum oxydatum sulphuricum.

$$HgO + SO_3 = 141{,}58.$$

Darstellung. Man digerirt nach Wittstein 6 Theile Quecksilber mit einer Mischung aus $3\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, 3 Theilen Wasser und 4 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. G. in einem gläsernen Kolben im Sandbade so lange, als noch gelbe Dämpfe entweichen, leert sodann den Kolben in eine porzellanene Schale aus, stellt

letztere über freies, jedoch nicht zu starkes Feuer, verdunstet alles, bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen, bis zur Trockne, und hebt die trockene, weisse Salzmasse in geschwärzten Gläsern auf.

Wenn man Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so wird die Schwefelsäure partiell zersetzt, es entwickelt sich schwefliche Säure, indem sich Quecksilberoxyd bildet, das sich in unzersetzter Schwefelsäure auflöst. Nach dieser ältern Methode erfolgt indess die Oxydation des Quecksilbers langsammer, auch entweicht dabei viel Schwefelsäure. Nach der obigen von Wittstein angegebenen Methode wird dagegen die Darstellung des Präparates ausserordentlich erleichtert. Die Salpetersäure oxydirt hiebei das Quecksilber zu Oxyd, dieses löst sich sodann sogleich in der Schwefelsäure auf, und das dabei gebildet werdende Stickstoffoxydgas entweicht, absorbirt aber dabei Sauerstoff aus der Luft und erscheint in rothen Dämpfen als Untersalpetersäure. Durchs Verdampfen der weissen Salzmasse bis zur Trockene wird die noch vorhandeue freie Schwefelsäure verjagt, da das obige Verhältniss etwas mehr enthält, als zur Bildung des neutralen Salzes gerade erforderlich ist. Wenn 3 At. Schwefelsäure, 3 At. Quecksilber und 1 At. Salpetersäure angewendet werden, so entstehen 3 At. schwefelsaures Quecksilberoxyd und 1 At. Salpetergas.



Eigenschaften. Es ist ein neutrales Salz aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Quecksilberoxyd bestehend, von einem ekelhaften, metallischen Geschmack und erscheint als ein klein krystallinisches weisses Pulver. Beim Zusammenreiben mit Kalilösung wird es unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen schmilzt es zu einem gelbbraunen Liquidum und verdampft bei fortgesetztem Erhitzen, ohne etwas zu hinterlassen. Wird es in einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt, so sublimirt der grössere Theil unzersetzt, ein Theil aber zerfällt in Schwefelsäure, Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, und letzteres ertheilt dem Sublimate eine graue Farbe. Reibt man das Salz mit heissem Wasser an, so zerfällt es in ein saures und in ein basisches Salz, das saure löst sich in Wasser auf und wird durch dasselbe vom basischen, welches sehr schwerlöslich ist, und gegen 2000 Theile Wasser zur Lösung erfordert, geschieden. 4 At. neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zerfallen hiebei in das saure Salz, aus 1 At. Quecksilberoxyd und 3 At. Schwefelsäure bestehend, und in das basische, eine Verbindung von 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Schwefelsäure, das ehemals unter dem Namen Mineralturpeth, Turpethum minerale (Hy-

drargyrum subsulphuricum) verordnet wurde und ein hell citronengelbes, fast geschmackloses Pulver bildet.

Prüfung. Beim Erhitzen im Platinlöffel müssen sich beide Salze, das basische, wie das neutrale vollständig verflüchtigen; letzteres muss beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung eine reine gelbe, keine graue Farbe annehmen, sonst enthält es schwefelsaures Quecksilberoxydul.

19) Rothes Schwefelquecksilber. Zinnober.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Cinnabaris.

$$Hg\,S = 117{,}55.$$

Darstellung. Dieses Präparat kann auf hydrochemischem und auf pyrochemischem Wege bereitet werden. Da es zu technischen Zwecken als Malerfarbe vielfach gebraucht wird, so bezieht man es grösstentheils aus chemischen Fabriken und es zeichnet sich besonders der aus Holland bezogene Zinnober durch Farbenschönheit aus.

a) Man reibt 6 Theile Quecksilber mit 1 Theil Schwefelblumen zusammen und trägt hierauf diese Mischung in einen mässig erhitzten Schmelztiegel ein, wo sich Quecksilber und Schwefel miteinander verbinden zu einer schwarzen Masse, zu schwarzem Schwefelquecksilber zusammen schmelzen, das man nach dem Erkalten herausnimmt, zu feinem Pulver zerreibt, und in einer Porzellanschale unter Umrühren solange erhitzt, bis sich kein Schwefel mehr verflüchtigt. Nach dem Erkalten gibt man das Pulver in Medicingläser, stellt dieselben, mit Kreidestöpseln versehen, in ein Sandbad, und erhitzt sie darin solange, bis auf dem Boden der Gläser nichts mehr wahrzunehmen ist.

Schwefel und Quecksilber vereinigen sich beim Erhitzen zu einer chemischen Verbindung, die aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Schwefel besteht und eine schwarze Farbe besitzt. Da der Act der Vereinigung mit bedeutender Temperaturerhöhung verbunden ist, wie das lebhafte Verpuffen und Erglühen der Masse kund gibt, so geht gewöhnlich dabei etwas Quecksilber und Schwefel verloren, es bleibt aber, wenn das angegebene Mischungsverhältniss genommen wird, immer noch etwas überschüssiger Schwefel dabei. Dieser wird nun vor der Sublimation der Masse durchs Erhitzen derselben in der Porzellanschale erst verflüchtigt. Beim Sublimiren füllt man die Gläser bis zu $^1/_3$ mit dem schwarzen Pulver an, umgibt sie bis zur anfangenden Wölbung mit Sand und setzt das Erhitzen bei allmälig gesteigertem Feuer bis zur beendigten Sublimation fort, worauf man die Gläser noch heiss aus dem Sande ziehtmit einem nassen Tuche überfährt und dadurch das Glas zum Absprin, gen bringt, die braunrothe, strahlig krystallinische Masse aber durch-Reiben in ein unfühlbares Pulver, das dabei eine hochrothe Farbe ans nimmt, verwandelt.

b) Auf hydrochemischem Wege kann man sich einen Zinnober verschaffen, der den durch Sublimation erhaltenen an Schönheit der Farbe noch übertrifft, der aber nicht selten etwas metallisches Quecksilber enthält, und zuerst aus China nach Europa gebracht wurde. Man schüttelt

eine concentrirte Lösung von fünffach Schwefelkalium mit metallischem Quecksilber wenigstens 24 Stunden lang, sondert das gewöhnlich noch dabei befindliche metallische Quecksilber durch Schlämmen ab, wäscht das hochrothe Pulver mit Wasser aus, bis es kein Schwefelkalium mehr enthält, trocknet und hebt es auf.

Ein Atom fünffach Schwefelkalium verwandelt hiebei 2 Atome Quecksilber in Zinnober, indem es 2 At. Schwefel abgibt und als dreifach Schwefelkalium gelöst bleibt. Etwas Quecksilber bleibt immer im metallischen freien Zustande zurück, auch wenn man einen bedeutenden Ueberschuss von Schwefelkalium nimmt. Nach Wittstein wendet man dazu ein auf hydrochemischem Wege bereitetes Schwefelkalium an, das aus 12 Th. Aetzkalilauge von 1,333 sp. Gew., durchs Kochen mit $4\frac{1}{2}$ Schwefel in einem eisernen Kessel dargestellt worden ist, und bringt zu der vom überschüssigen Schwefel getrennten und geklärten Flüssigkeit 8 Theile Quecksilber. Die Gläser werden verkorkt und verbunden am zweckmässigsten an den Baum einer Sägemaschine gebunden, wo sie hinlängliche Zeit in einer rüttelnden Bewegung erhalten werden können.

Eigenschaften. Der Zinnober erscheint als ein zartes hochrothes Pulver, im sublimirten Zustande aber als eine braunrothe, dichte, krystallinische Masse; ist geschmack- und geruchlos, in Wasser und Weingeist unlöslich, und wird im Platinlöffelchen vollständig verflüchtigt, indem er dabei mit bläulicher Flamme brennt, schweflige Säure und Quecksilberdämpfe ausgibt. Beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre sublimirt er wieder, ohne vorher zu schmelzen, zu der braunrothen kry, stallinischen Masse, und beim Glühen mit Eisenfeilen in einer Retorte liefert er reines metallisches Quecksilber. Er besteht aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Schwefel. Das durchs Zusammenschmelzen des Quecksilbers mit Schwefel dargestellte schwarze Schwefelquecksilber ist vollkommen gleich mit dem rothen Zinnober zusammengesetzt. Der Unterschied der Farbe wird durch die verschiedene Lagerung der einzelnen Moleküle in der Masse bewirkt, die anders ist bei dem geschmolzenen, anders bei dem sublimirten, anders bei dem feinzerriebenen, und anders bei dem auf hydrochemischem Wege dargestellten, obgleich in allen dasselbe quantitative Verhältniss von Schwefel- und Quecksilber stattfindet.

Prüfung. Beim Erhitzen muss er sich vollständig verflüchtigen und beim Schlämmen mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, kein metallisches Quecksilber absondern.

20) Schwarzes Schwefelquecksilber. Mineralischer Mohr.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Aethiops mineralis.

$$HgS + x\,Hg_2S + x\,S + x\,Hg + Hg_2O.$$

Darstellung. Es werden gleiche Gewichtsmengen reines Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen so lange unter bisweiligen Zutröpfeln von Wasser in einem Porzellanmörser zusammen gerieben, bis in der schwarzen Masse mittelst der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können.

Da die Quantität des Schwefels zu der des Quecksilbers eine unverhältnissmässig grosse ist, denn es sind hier mehr als 6 Atome Schwefel mit 1 At. Quecksilber zusammengebracht, während wir nur zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Quecksilber kennen, wovon die eine der beschriebene Zinnober ist, während noch eine andere sogar noch einmal so viel Quecksilber mit derselben Menge Schwefel, also 2 At. Quecksilber mit 1 At. Schwefel enthält, so kann das obige Präparat keine bestimmte chemische Verbindung abgeben, sondern wird stets, je nach der Dauer und den Umständen der Darstellung, ein Gemeng bilden aus verschiedenen Verhältnissen von den beiden Schwefelungsstufen des Quecksilbers $= HgS + Hg_2S$ nebst freiem Schwefel, freiem Quecksilber und etwas Quecksilberoxydul.

Wenn man statt des Wassers beim Zusammenreiben etwas Schwefelammonium zusetzt, so wird die Darstellung beschleunigt, es wird aber dabei auch mehr Schwefelquecksilber gebildet, und mithin ein Präparat von anderer Wirkung erhalten, so dass man hiebei die Vorschrift der Landespharmacopöe befolgen muss.

Eigenschaften. Das schwarze Schwefelquecksilber bildet ein homogenes schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in einer Glasröhre erhitzt, zuerst Schwefel als Sublimat, später aber Zinnober liefert. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen brennt es mit blauer Flamme unter Verbreitung von schwefliger Säure und verflüchtigt sich zuletzt vollständig. Mittels der Loupe darf man keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmen, unter dem Mikroskope jedoch erkennt man ein Aggregat von kleinen, grauen Kügelchen und zwischen denselben wieder glänzende Quecksilberkügelchen. Die erstern sind die Kügelchen der Schwefelblumen, die auf der Oberfläche mit Schwefelqueksilber bedeckt sind.

Wenn auf die angezeigte Weise 1 Theil Quecksilber mit 2 Theilen Schwefelspiessglanz bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen zusammen gerieben wird, so bekömmt man ein glänzend schwarzes Pulver, das ehemals unter dem Namen Spiessglanzmohr, Aethiops antimonialis, Hydrargyrum stibiato-sulphuratum officinell war und ein Gemeng von Schwefelantimon, Schwefelquecksilber, Quecksilberoxydul und fein zertheiltem metallischen Quecksilber ist.

M. Goldhaltige Präparate.

1) Reines Gold.

Aurum purum.

$Au = 199{,}12$.

Darstellung. Die wesentlichsten Eigenschaften des Goldes sind bereits Bd. 2. S. 130 angegeben worden. Ein chemisch-reines Gold stellt man sich auf folgende Weise dar:

Man löst 1 Theil Ducatengold, da dies die reinsten Goldmünzen des Handels sind, in Königswasser, Aqua regia, d. h. in einer Mi-

schung von 3 Theilen Salzsäure von 1,130 sp. G. und 2 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. unter gelindem Erwärmen auf, sondert die Lösung nach dem Vermischen mit ihrem gleichen Volumen Wasser durchs Abgiessen von dem abgeschiedenen Chlorsilber, bringt letzteres auf ein kleines Filter, spült es mit etwas Wasser ab, versetzt sodann die Lösung mit einigen Tropfen schwefelsaurem Natron, und wenn eine weisse Trübung sich zeigen sollte bis zum Verschwinden der Trübung, klärt die Flüssigkeit durch Decantiren und Filtriren, und giesst sie hierauf in eine frisch bereitete klare Auflösung von 6 Theilen Eisenvitriol in 50 Theilen destillirten Wasser und überlässt sie nach gehörigem Umrühren der Ruhe. Wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, so entfernt man sie vom Niederschlage, gibt zu letzterem etwas Salzsäure, schüttelt ihn einige Minuten damit, fügt wieder destillirtes Wasser zu und lässt ihn absetzen. Nun decantirt man ihn noch so oft, bis das Wasser das Lakmuspapier nicht mehr röthet, sammelt ihn in einer Porzellanschale und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Wenn Salzsäure mit Salpetersäure gemischt wird, so wird zunächst ein kleiner Theil dieser beiden Säuren zersetzt. Es bildet sich Salpetergas und Wasser, etwas Chlor wird frei, bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Kömmt nun ein Metall, und wie im vorliegenden Falle Gold hinzu, so absorbirt dieses das Chlor, bildet Chlorgold, das in der Flüssigkeit sich auflöst, während die Zersetzung der beiden Säuren dadurch fortschreitet, und besonders durch Wärme unterstützt wird, bis alles Gold gelöst worden ist.

Enthält das Gold andere Metalle, als z. B. Silber, Blei, Kupfer, Eisen etc., so werden diese ebenfalls in Chloride verwandelt, das Chlorsilber scheidet sich aber gleich nach seiner Entstehung in weissen Flocken ab und wird, wie oben bereits bemerkt wurde, durchs Decantiren gesondert, das Blei wird als schwefelsaures Bleioxyd durch schwefelsaure Natronlösung präcipitirt und das Gold endlich im feinzertheilten metallischen Zustande durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagen, während das Kupfer mit dem Eisen gelöst bleibt. Nach dem ersten Decantiren wird das Goldpulver mit etwas Salzsäure abgespült, damit dadurch Spuren von Eisenoxyd entfernt werden. Durch den Eisenvitriol wird dem Goldchloride das Chlor entzogen, es wird Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, das Gold aber metallisch abgeschieden. Statt des Eisenvitriols kann auch ameisensaures Natron zur Präcipitation des Goldes angewendet werden, durch welches das Gold ebenfalls vollständig abgeschieden wird, während die andern Metalle gelöst bleiben. Man hat hiebei die Goldlösung, im Fall sie noch freie Säuren enthalten sollte, bis beinahe zur Trockne abzudampfen, um diese zu verjagen, sodann wieder in Wasser zu lösen und in einer Porzellanschale mit ameisensaurem Natron solange zu erhitzen, bis das Aufbrausen nachgelassen und die Flüssigkeit sich geklärt hat. Es bildet sich hiebei Kohlensäuregas und Chlornatrium, das Gold aber wird pulverförmig und in dünnen Blättchen abgeschieden.

Eigenschaften. Es erscheint nach vorstehenden Methoden hergestellt als ein braunes Pulver und in dünnen Blättchen, zeigt beim Drücken den Goldglanz, ist unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und

Schwefelsäure, wird aber durch eine Mischung der beiden erstgenannten Säuren gelöst und in Goldchlorid verwandelt.

Prüfung. Wenn es Kupfer oder Eisen enthält, so werden diese durch Salzsäure oder Salpetersäure gelöst und durch Kaliumeisencyanür erkannt.

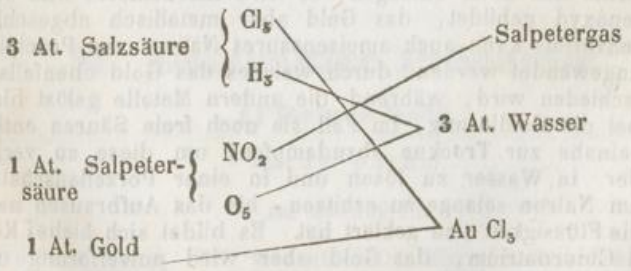
Anmerkung. Das in dünnen Blättchen ausgewalzte Gold, Aurum foliatum, wurde ehemals besonders zum Vergolden der Pillen angewendet, auch wurde dasselbe verschiedenen Pulvern und Flüssigkeiten zugesetzt. Man schrieb dem Golde besondere Wirkungen auf den Organismus zu, bereitete Brühen und Getränke, in welchen man Gold ablöschte, liess auch Gold von Thieren verschlucken und verspeiste sie dann. In neuern Zeiten hat man Goldpulver wieder gegen Syphilis empfohlen und wendet dazu entweder das durch Eisenvitriol präcipitirte Gold an, oder man amalgamirt auch Gold mit Quecksilber und behandelt hierauf das Amalgam mit Salpetersäure, durch welche das Quecksilber gelöst wird, während das Gold im feinzertheilten Zustande zurückbleibt.

2) Goldchlorid. Dreifach Chlorgold.

Aurum chloratum.

$Au\,Cl_3 = 305{,}2$ oder $Au\,Cl_3 + 6\,Aq. + x\,Cl\,H$.

Darstellung. Es wird reines Gold in Königswasser auf die beim vorigen Artikel mitgetheilte Art gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft, bis zum Schmelzpuncte erhitzt, und nach dem Erkalten wieder in Wasser gelöst. Beim Auflösen des Goldes in Königswasser enthält die Flüssigkeit stets freie Salzsäure und unter Umständen auch wohl Salpetersäure. Durchs Verdampfen bis zur Trockne und Forterhitzen bis zum Schmelzpuncte des Goldchlorids werden die freien Säuren verjagt, es wird freilich auch ein Theil der Goldchloridlösung zersetzt, indem sich metallisches Gold und Chlor abscheidet, die nachherige Lösung enthält aber neutrales Goldchlorid, d. h. eine Verbindung von 1 At. Gold und 3 At. Chlor $= Au\,Cl_3$.



Eigenschaften. Das neutrale Goldchlorid erscheint von braunrother Farbe, absorbirt Feuchtigkeit und zerfliesst an der Luft zu einer dunkel braunrothen Flüssigkeit. Wenn man die durchs Auflösen des

Goldes in Königswasser erhaltene Flüssigkeit, die eine gelbe Farbe besitzt, durchs Verdampfen concentrirt und dann erkältet, so bilden sich in derselben gelbe, säulenförmige Krystalle, welche eine Verbindung von 1 At. dreifach Chlorgold, 6 At. Wasser, nebst etwas Salzsäure sind = $Au\ Cl_3 + 6\ Aq. + x\ Cl\ H$. Durch fortgesetztes Erhitzen lässt sich das Goldchlorid vollständig zersetzen, das Chlor entweicht und metallisches Gold bleibt zurück. Wird das Erhitzen unter beständigem Umrühren allmälig bis zu 223° C. fortgesetzt und dann unterbrochen, so dass es nach dem Erkalten eine gelblich-weisse Farbe besitzt, so ist einfach Chlorgold, Au Cl, gebildet worden, indem 2 At. Chlor gasförmig davon gingen. Am Lichte wird das Goldchlorid unter Abscheidung von Gold zersetzt, ebenso durch organische Substanzen, die sich purpurroth färben. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leichtlöslich.

Prüfung. Sie ergibt sich aus den Eigenschaften des Goldchlorids.

3) Natriumgoldchlorid.

Aurum chloratum natronatum. Aurum muriaticum natronatum.

a) $Au\ Cl_3 + Na\ Cl + 4\ Aq. = 400{,}40.$
b) $Au\ Cl_3 + Na\ Cl + x\ Na\ Cl.$

Darstellung. Das Goldchlorid bildet mit 1 At. Natriumchlorid und 4 At. Wasser ein Doppelsalz, das in gelben vierseitigen, luftbeständigen Prismen krystallisirt und wird erhalten, wenn man gleiche Atome von diesen Chloriden, oder 305,2 Gew. Th. Goldchlorid und 58,7 Gew. Th. gereinigtes trockenes Kochsalz in Wasser auflöst und die filtrirte Lösung bis zum Krystallisationspuncte verdampft.

Eine Verbindung von Goldchlorid mit überschüssigem Natriumchlorid wurde von Gozzi gegen Syphilis empfohlen, ist unter dem Namen des Gozzi'schen Goldsalzes officinell und wird dargestellt, indem man 6 Theile reines Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung sodann mit einer Auflösung von 10 Theilen Kochsalz in Wasser vermischt filtrirt, zur Trockne verdampft und das gelbe Pulver in einem gegen das Licht geschützten Glase aufbewahrt.

Prüfung. Das reine Natriumgoldchlorid charakterisirt sich durch seine luftbeständigen Krystalle, das officinelle Salz durch seine pulverförmige Gestalt. Beide sind leicht in Wasser löslich. Ihr Goldgehalt lässt sich durch Eisenvitriol bestimmen, wenn man ein bestimmtes Gewicht der Salze in Wasser auflöst, das Gold durch Eisenvitriol auf die beim Artikel Gold angeführte Weise präcipitirt, sammelt, trocknet und wiegt. Will man auf Eisen oder Kupfer prüfen, so scheidet man das Gold durchs Kochen mit ameisensaurem Natron ab und prüft die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelhydrogengas, Ammoniak, Kaliumeisencyanür etc. auf diese beiden Metalle.

Anmerkung. Man drückt das Atomgewicht des Goldes in verschiedenen Lehrbüchern bald durch die Zahl 66,4, bald durch 99,56, bald durch 199,12 aus. Im 2ten Bde. habe ich die Zahl 99,56 gewählt, in diesem 4. Bde. aber die Zahl 199,12. Sie ist ein Multiplum der bei-

den andern. Statt nun bei den Verbindungen des Goldes mit andern Körpern das Atomgewicht des Goldes zu verdoppeln oder zu verdreifachen, wird, wie hier in diesem Bande das Atomgewicht der Stoffe, die sich mit dem Golde verbinden, z. B. des Chlors verdreifacht. Das Atomgewicht der Verbindung bleibt, abgesehen von geringen Differenzen in den Decimalstellen, dasselbe. So ist z. B. das Atomgewicht der höchsten Chlorverbindung des Goldes, oder von dessen höchster Sauerstoffverbindung $= Au_3\ Cl = Au_2\ Cl_3 = Au\ Cl_3$ oder $Au_2 O = Au_2\ O_3 = Au\ O_3$ immer dasselbe, wenn in der ersten Verbindung das Atomgewicht des Goldes mit der Zahl **66,4**, in der zweiten mit der Zahl **99,56**, und in der dritten mit der Zahl **199,12** bezeichnet wird.

Fünfte Gruppe.

PFLANZENBASEN, ALKALOIDE UND DEREN PRÄPARATE *).

A. Chinin und Chininpräparate.

1) Chinin. Krystallisirtes Chinin.

Chininum. Chininum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO_2 + 3$ Aq. $= 189$ oder $\overset{+}{Ch} + 3$ Aq.

Darstellung. Wenn man schon im Besitze von reinem basischen schwefelsaurem Chinin (dem officinellen Chininum sulphuricum) ist, so löst man eine beliebige Menge unter Hinzutröpfeln von etwas Schwefelsäure in der 24fachen Menge Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit solange mit einer Aetznatronlösung, bis sie basisch reagirt und nicht mehr durch Natronlösung getrübt wird, sammelt den krystallinisch-pulverförmigen, weissen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn.

Der Vorgang ist hiebei ein ganz einfacher. Durch Zutröpfeln von Schwefelsäure beim Auflösen des officinellen schwefelsauren Chinins in Wasser, wird dasselbe in ein leichtlösliches neutrales oder auch in ein saures Salz verwandelt, dessen Schwefelsäure beim spätern Hinzufügen von Natronlauge durch letztere neutralisirt wird und leichtlösliches schwefelsaures Natron bildet, während das in Freiheit gesetzte Chinin in Verbindung mit 3 At. Wasser, als ein schwerlösliches krystallinisches Pulver herausfällt.

Hat man das Chinin aus den Chinarinden abzuscheiden, so wählt man dazu die sogenannte Königschina und zwar möglichst dicke Splintstücke, pulvert und digerirt sie mit der vierfachen Gewichtmenge Wasser, dem man zuvor aufs Pfund $^1/_2$ Loth concentrirte Schwefelsäure zugemischt hatte, presst nach 24 Stunden das Flüssige ab, und behandelt den Rückstand in gleicher Weise noch ein Mal, und endlich noch ein Mal ohne Schwefelsäure. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf vereinigt, bis auf $^1/_{12}$ verdunstet und mehrere Tage der

*) S. Bd. II. S. 165.

Ruhe überlassen, endlich filtrirt und bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlauge versetzt, worauf man den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Er stellt ein unreines, noch mit Chinaroth, (Chinagerbsäure) verunreinigtes Chinin dar und muss noch fernerhin gereinigt werden. Zu diesem Behuf wird das trockne Pulver mit seinem 10—12fachen Gewichte Weingeist von 90—94 p. C. digerirt, heiss filtrirt und nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction versetzt, sodann mit dem vierten Theile des Volumens Wasser vermischt und um den Weingeist wieder zu gewinnen in einer Retorte destillirt. Der Rückstand in der Retorte wird nun in eine Porzellanschale gegeben, die noch in der Retorte befindlichen kleinen Krystalle werden mit Wasser nachgespült und das Ganze hierauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des noch dabei befindlichen Alkohols verdampft und endlich zum Erkalten mehrere Tage an einen kühlen Ort gestellt. Die gebildete krystallinische Masse (basisches schwefelsaures Chinin) wird jetzt durch ein feines leinenes Colatorium gesondert und von der Mutterlauge, die den grössten Theil des Farbstoffs, so wie das leichtlösliche schwefelsaure Cinchonin enthält, befreit, und in einer Porzellanschale mit Aetznatronlauge mehrere Stunden digerirt. Hiedurch wird das Chinin abermals abgeschieden und der Farbstoff von der überschüssigen Natronlauge gelöst. Sollte das Präparat noch nicht vollkommen weiss erscheinen, so müssen die vorbeschriebenen Operationen nochmals damit vorgenommen werden, nämlich es muss nochmals in Weingeist gelöst, die Lösung muss mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure bis zur kaum wahrnehmbaren sauren Reaction vermischt, der Weingeist wieder durch Destillation oder durchs Verdampfen entfernt und das zurückbleibende basisch-schwefelsaure Chinin von der Mutterlauge getrennt uud durch Aetznatronlösung zersetzt werden. Wenn die schwefelsaure Chininlösung mit gereinigter Thierkohle macerirt wird, so wird sie rascher und vollkommen entfärbt, allein man erleidet einigen Verlust, da die Kohle etwas schwefelsaures Chinin in ihren Poren zurückhält.

Die Mutterlaugen enthalten Cinchonin, noch etwas Chinin und die harzigen Farbstoffe, Chinaroth, Gerbsäure etc. Wenn reine Königschina angewendet worden war, so ist wenig oder kein Cinchonin vorhanden; die im Handel vorkommenden Chinarinden enthalten aber gewöhnlich Rinden von andern Cinchonen beigemengt, so dass, wenn man sie vor der Behandlung nicht besonders ausgelesen hatte, auch Cinchonin mit ausgeschieden wird. Werden die Mutterlaugen mit Aetznatron präcipitirt, so lässt sich aus dem Präcipitate, wenn viel Cinchonin vorhanden sein sollte, dasselbe noch abscheiden; im entgegengesetzten Falle wird das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und als Chinoidin verwendet.

Es gibt noch andere Methoden zur Abscheidung des Chinins, die aber minder vortheilhaft zu sein scheinen. So extrahirt man nach Wittstock die Chinarinden mit Salzsäure, wendet auf jedes Pfund 3 Unzen Salzsäure von 1,13 spec. G. an und wiederholt das Ausziehen 3 bis 4 Mal. Je auf 3 Unzen der angewandten Salzsäure wird eine Unze Kali zur Fällung des Chinaroths genommen und hierauf die Flüssigkeit durchs

Verdunsten so weit concentrirt, dass für jedes Pfund China 2 Pfunde Flüssigkeit hinterbleiben. Bei Anwendung von ½ Drachme Zinnchlorür auf 1 Pfd. China soll dann das Chinaroth vollständig gesondert werden. Auf 1 Pfd. China wendet man endlich zur Präcipitation der Alkaloide eine halbe Unze gut gebrannten Kalk an, nachdem er vorher in Kalkhydrat verwandelt worden ist. Die Präcipitation durch Natron ist der durch andere Alkalien vorzuziehen, da das Natron selbst am wenigsten löslich auf diese Pflanzenbasen einwirkt.

Eigenschaften. Das Chinin erscheint im isolirten Zustande in Verbindung mit 3 At. Wasser und bildet weisse, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, ohne Geruch aber von einem anhaltend bittern Geschmack. Es erfordert gegen 400 Theil Wasser zur Auflösung, Weingeist von 0,83 sp. G. löst die Hälfte seines Gewichts auf, und Aether $^1/_{60}$. Die meisten Verbindungen des Chinins mit Säuren sind leichtlöslich und besitzen einen bittern Geschmack. Von Alkalien werden sie zersetzt und das Chinin daraus abgeschieden; auch werden sie von Platinchlorid und von Gallustinctur gefällt.

Prüfung. Ein reines Chinin muss sich vollständig in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren auflösen. Enthält es Cinchonin, so hinterbleibt dasselbe beim Schütteln mit Aether. Verfälschungen mit Gyps, Amylon etc. hinterlässt der Alkohol und können diese Körper leicht an ihren besondern Eigenschaften erkannt werden.

2) Schwefelsaures Chinin. Basisch-schwefelsaures Chinin.

Chininum sulphuricum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + SO_3 + 10\ Aq. = 454.\ \overset{+}{C}h_2 + SO_3 + 10\ Aq.$$

Darstellung. Die Bereitung des schwefelsauren Chinins ist in dem Artikel „Chinin" enthalten. Sie wird gewöhnlich fabrikmässig ausgeführt, so dass dies Präparat, das in bedeutenden Quantitäten consumirt wird, als Handelswaare bezogen werden kann und vom Pharmaceuten nur auf seine Reinheit geprüft zu werden braucht, da es nicht selten Verfälschungen unterliegt.

Eigenschaften. Es ist eigentlich ein basisches Salz, aus 2 At. Chinin 1 At. Schwefelsäure und 10 At. Krystallwasser beztehend, bildet zarte, seidenglänzende, weisse, biegsame Nadeln und Blättchen, löst sich in 740 Th. kaltem, in 40 Theilen heissem Wasser und in 60 Theilen Alkohol, in Aether aber fast gar nicht auf. Die Auflösungen reagiren neutral.

Prüfung. Sein Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether lassen besonders seine normale Beschaffenheit erkennen. Ist es mit Gyps, Kreide, phosphorsaurem Kalk verfälscht, so bleiben diese dabei ungelöst zurück und können an ihren besondern Eigenschaften leicht erkannt werden. Enthält es Amylon, so bildet es mit heissem Wasser einen Kleister, der durch Jod blau gefärbt wird. Enthält es Stearin und man übergiesst es mit Wasser und fügt etwas Schwefelsäure hinzu, so löst sich das schwefelsaure Chinin, indem ein leichtlösliches saures Salz gebildet wird, auf, das Stearin aber bleibt zurück. Enthält es Cinchonin, so schüttelt man es mit der 5—6fachen Menge Wasser und

etwas Ammoniak, präcipitirt dadurch die Alkaloide, sondert sie von der Flüssigkeit, trocknet und schüttelt sie hierauf mit Aether, der das Chinin aufnimmt, das Cinchonin aber ungelöst zurücklässt.

3) Salzsaures Chinin. Basisch-salzsaures Chinin.

Chininum muriaticum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + ClH + 3\ Aq. = 387{,}4.\ \overset{+}{Ch_2} + ClH + 3\ Aq.$$

Darstellung. Man kann es direct, durchs Erhitzen von gewässerter Salzsäure mit überschüssigem reinem Chinin und nachheriges Abdampfen der filtrirten Lösung bis zum Krystallisationspunkte herstellen, wohlfeiler jedoch aus dem schwefelsauren Chinin durch Digestion desselben mit einer Chlorbariumlösung erhalten. Nsch Duflos bringt man 3 Th. bei 100° C. getrocknetes officinelles schwefelsaures Chinin in 12 Th. siedendes Wasser, fügt sodann eine Lösung von 1 Th. Chlorbarium hinzu, digerirt das Ganze eine Zeit lang in der Siedhitze, filtrirt es noch siedend heiss, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach, verdampft bis zum Krystallisationspuncte (bis einige Krystalle auf der Oberfläche sich zeigen), und stellt die Lösung an einen kühlen Ort zum Erkalten hin. Beide Salze zersetzen sich dabei, es entsteht 1 At. schwefelsaurer Baryt und 1 At. basisch-salzsaures Chinin, das in Verbindung mit 3 At. Wasser beim Verdampfen und Krystallisiren der filtrirten Lösung sich abscheidet. Bei Anwendung der obigen Mischungsverhältnisse bleibt ein Minimum von schwefelsaurem Chinin unzersetzt; dadurch aber wird nicht nur eine Verunreinigung mit Chlorbarium verhindert, sondern dieser geringe Ueberschuss wird wegen seiner Schwerlöslichkeit, vor der Krystallisation des salzsauren Chinins, schon wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Es ist ein weisses, in nadelförmigen Krystallen anftretendes Salz von stark bitterem Geschmack, löst sich in 26 Theilen kaltem und schon in seinem gleichen Gewichte siedendem Wasser auf; auch in Weingeist ist es leichtlöslich, in Aether jedoch schwerlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Prüfung. Auf absichtliche Verfälschungen kann es wie das schwefelsaure Chinin geprüft werden, auf Chlorbarium und auf schwefelsaures Chinin aber, die es in Folge nachlässiger Bereitung enthalten könnte, prüft man die Auflösung mit Chlorbarium und gewässerter Schwefelsäure. Letztere würde durch Trübung Chlorbarium und ersteres Schwefelsäure kund geben.

4) Baldriansaures Chinin. Basisch-baldriansaures Chinin.

Chininum valerianicum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 24Aq. = 633\ ;\ \text{oder}$$
$$2\ C_{20}H_{12}NO_2 + C_{10}H_9O_3 + 4\ Aq. = 453;\ \text{oder}$$
$$\overset{+}{Ch_2} + \overline{Va} + 24\ Aq.$$

Darstellung. Da man auf die baldriansauren Salze in der neu-

sten Zeit einen besondern Werth legt, so mag ich die Darstellug des baldriansauren Chinins hier um so weniger übergehen, als dieselbe beim Abdampfen besondere Sorgfalt erfordert, wenn sich das Salz nicht partiell zersetzen soll.

Man löst 1 Theil Baldriansäure (das dreifache Hydrat) in einem Kolben in der 200fachen Menge Wasser auf, fügt sodann 3 Theile reines Chinin hinzu, erwärmt und steigert die Erhitzung nach erfolgter Auflösung bis beinahe zum Sieden, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten. Nach einigen Tagen hat sich der grössere Theil des baldriansauren Chinins in Krystallen abgesondert, die man von der Flüssigkeit trennt und bei 30—40° C. trocknet, während der Rest der Flüssigkeit bei derselben Temperatur, oder unter einer Glocke über Schwefelsäure weiter concentrirt und zum Krystallisiren gebracht wird.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses wird ein Salz gebildet, das wie die andern officinellen Chininsalze aus 2 At. Chinin und 1 At. Baldriansäure besteht. Beim Krystallisiren bindet es aber 24 At. Wasser. Erfolgt das Abdampfen der Lösung bei einer 50° C. übersteigenden Temperatur, so sondern sich auf der Oberfläche und an den Wänden grünlich graue, ölartige Tropfen ab, die nach dem Erkalten spröde werden, sich zu einem grauweissen Pulver zerreiben lassen und eine Verbindung von 1 At. baldriansaurem Chinin und 4 At. Wasser sind. Die Auflösung des Chinins in gewässerter Baldriansäure erfolgt ziemlich leicht, und besonders leicht, wenn man frisch gefälltes Chinin hiezu anwendet. Man muss dann einen kleinen Theil desselben trocknen, den Wassergehalt bestimmen und in Rechnung nehmen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in rhomboidischen farblosen Tafeln und in weissen sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in 40 Th. siedendem und in 110 Th. kochendem Wasser, in 6 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewichte siedendem Weingeiste von 80 p. C., und ebenfalls leicht in Aether auf, riecht schwach nach Baldrian und besitzt einen sehr bittern Geschmack. Das amorphe Hydrat erfordert mehr als 1000 Th. Wasser zur Auflösung, von Alkohol und Aether wird es dagegen ebenfalls leicht aufgelöst.

B. Cinchonin und Cinchoninpräparate.

1) Cinchonin. Krystallisirtes Cinchonin.

Cinchoninum. Cinchoninum crystallisatum.

$C_{20}H_{12}NO = 154$; oder $\overset{+}{C}i$.

Darstellung. Man löst das schwefelsaure Cinchonin in Wasser auf, versetzt die Lösung bis zur stark basischen Reaction mit Aetznatronlösung, sammelt, wäscht und trocknet das weisse krystallinische Pulver. Will man es krystallisirt haben, so muss es nochmals in heissem Alkohol gelöst werden, wo es dann in glänzenden prismatischen Krystallen auftritt.

Eigenschaften. Es enthält kein Wasser wie das Chinin, ist luftbeständig, in Wasser und Aether fast unauflöslich, von siedendem

Wasser erfordert es gegen 2500 Theile, reagirt basisch, bildet mit Säuren bitterschmeckende Salze, löst sich in Weingeist von 90 p. C. zu 5—7 Theilen, in absolutem Alkohol jedoch in grösser Menge auf, und lässt sich durch sein Verhalten zu den genannten Lösungsmitteln leicht vom Chinin unterscheiden.

2) Schwefelsaures Cinchonin. Basisch-schwefelsaures Cinchonin.

Cinchoninum sulphuricum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO + SO_3 + 3\ Aq. = 371;\ \text{oder}\ \overset{+}{Ci}_2 + SO_3 + 3\ Aq.$$

Darstellung. Man erhitzt gewässerte Schwefelsäure im Ueberschuss mit Cinchonin, filtrirt die Lösung siedend heiss und lässt erkalten, wo das Salz in harten, durchsichtigen, rechtwinklichen Säulchen anschiesst.

Gewöhnlich gewinnt man es als Nebenproduct bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den Chinarinden und will man dasselbe in grösserer Menge daraus abscheiden, so muss man cinchoninhaltige Chinarinden und insbesondere die Guanuco-China dazu anwenden, dieselbe, wie bei der Abscheidung des Chinins, mit gewässerter Schwefelsäure, Aetznatron und Alkohol behandeln, und wenn die Alkaloide farblos erscheinen das Cinchonin von Chinin, (denn auch bei Anwendung von Guanucochina ist immer etwas Chinin dabei, da derselben stets chininhaltige Rinden im Handel beigemischt sind) trennen, was auf zweierlei Weise geschehen kann. Man behandelt entweder die trocknen Alkaloide mit Alkohol, durch welchen das Chinin gelöst wird, da das Cinchonin schwerlöslich ist, oder man verwandelt sie in (basisch) schwefelsaure Salze, d. h. man bringt gewässerte Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von dem Alkaloidgemenge zusammen, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt noch siedend heiss, wo das schwefelsaure Cinchonin sich nach dem Erkalten in zarten, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen absondert, die 740 Th. kaltes und nur 30 Th. siedendes Wasser zur Auflösung nöthig haben, während das schwefelsaure Chinin, das schon in 54 Theilen kaltem Wasser löslich ist, in der Lösung zurückbleibt. Auch durch Weingeist lassen sich die schwefelsauren Salze trennen, indem das schwefelsaure Cinchonin nur 6 Theile, das schwefelsaure Chinin dagegen 60 Theile davon gebraucht. Da das reine Cinchonin in Aether so gut wie unauflöslich ist, das Chinin sich dagegen in 60 Theilen Aether auflöst, so lässt sich das Cinchonin dadurch noch von dabei befindlichem Chinin reinigen.

Eigenschaften. Es krystallisirt in ungefärbten, glänzenden prismatischen Nadeln, schmeckt stark bitter, ist luftbeständig, löst sich in 54 Theilen kaltem Wasser, ist weit löslicher in heissem Wasser, schmilzt beim Erhitzen wie Wachs, wird hierauf roth und zersetzt sich bei fortgesetztem Erhitzen. Es besteht aus 2 At. Cinchonin, 1 At. Schwefelsäure und 3 At. Wasser.

Prüfung. Es wird wie das schwefelsaure Chinin auf Verfälschun-

gen geprüft, auf einen Gehalt an schwefelsaurem Chinin aber durch sein Verhalten zu Aether.

3) Salzsaures Cinchonin. Basisch-salzsaures Cinchonin.

Cinchoninum muriaticum.

$$2\ C_{20}H_{12}NO + HCl = 344{,}4;\ \text{oder}\ \overset{+}{Ci_2} + HCl.$$

Darstellung. Man trägt so lange in erhitzte gewässerte Salzsäure reines Cinchonin, bis davon nichts mehr aufgenommen wird, filtrirt siedend heiss und befördert die Lösung zur Krystallisation.

Man kann es auch, wie das salzsaure Chinin, durch Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin mittelst Chlorbarium darstellen und wendet dabei auf 3 Theile krystallisirtes schwefelsaures Cinchonin 1 Theil Chlorbarium an.

Eigenschaften. Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen Säulchen und in nadelförmigen Krystallen, die leicht in Wasser und Weingeist aber fast unlöslich in Aether sind, einen Seidenglanz besitzen, aus 2 At. Cinchonin und 1 At. Salzsäure bestehen und wie das salzsaure Chinin auf schwefelsaures Cinchonin und Chlorbarium geprüft werden.

C. Morphium und Morphinpräparate.

1) Morphium. Morphin.

Morphium. Morphium purum.

$$C_{34}H_{18}NO_6 + 2\ Aq. = 302.\ \overset{+}{Mo}.$$

Darstellung. Man digerirt 16 Unzen smyrnaer Opium, in dünne Scheiben zerschnitten, mit einer Mischung von 40 Unzen Wasser und 3 Unzen Salzsäure von 1,20 sp. G. unter öfterem Umschütteln in einem gläsernen Kolben 24 Stunden lang, colirt und presst hierauf das Flüssige ab, übergiesst den Rückstand mit 40 Unzen Wasser, erhitzt ihn $1^1/_2$ Stunde lang bis zum Sieden, presst abermals das Flüssige ab und wäscht das Zurückgebliebene noch mit 8 Unzen Wasser aus. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden nun miteinander vereinigt, hierauf bis zur Sättigung gereinigtes zerriebenes Kochsalz darin aufgelöst und nach gehörigem Umrühren einer 24stündigen Ruhe überlassen, wodurch das Narcotin mit andern im Kochsalze unlöslichen Körpern abgeschieden wird, während das Morphin gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt, mit Ammoniak im geringen Ueberschusse versetzt und dadurch das Morphium präcipitirt. Nachdem das Präcipitat gesondert und mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird es mit Alkohol von 0,82 sp. G. ausgekocht und siedend heiss filtrirt, wo nach dem Erkalten der grösste Theil des Morphiums herauskrystallisirt. Die Mutterlaugen versetzt man mit etwas Wasser und destillirt den grössten Theil des Alkohols wieder ab, das Zurückgebliebene wird aber zur Seite gestellt, um es später mit andern Mutterlaugen noch auf Morphium zu benutzen.

Die Morphinkrystalle, die noch gelblich gefärbt erscheinen, löst man in verdünnter reiner Salzsäure auf, digerirt die Lösung mit etwas gereinigter Thierkohle, präcipitirt das Filtrat abermals mit Ammoniak, wäscht und trocknet das Präcipität, schüttelt es mit wasserfreiem Aether, um noch dabei befindliche Spuren von Narcotin zu entfernen und löst es, wenn man Krystalle haben will, nochmals in siedendem Alkohol auf und lässt krystallisiren.

Das Morphium bildet den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Opiums, in welchem dasselbe neben mehreren andern Alkaloiden, als Narcotin, Codein und Thebain an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden vorkömmt. Durch Digestion des Opiums mit stark gewässerter Salzsäure werden die Alkaloidsalze zersetzt und die Alkaloide gelöst. Durch Behandlung der Lösung mit Kochsalz wird das Narcotin abgeschieden, das Morphium aber bleibt gelöst. Die andern Alkaloide kommen in so geringer Menge vor, dass sie, da sie auch bei der fernern Behandlung der Opiumlösung mit beseitigt werden, nicht beachtet zu werden brauchen, wenn man ihre specielle Gewinnung nicht etwa beabsichtigt. Bei der Präcipitation des Morphiums durch Ammoniakflüssigkeit ist ein Ueberschuss zu vermeiden, da das Morphium nicht unlöslich in Ammoniak ist. Kali- oder Natronlösung dürfen wegen grösserer Löslichkeit des Morphiums in diesen Flüssigkeiten nicht angewendet werden, und noch viel weniger Kalkhydrat, es sei denn, dass man dadurch, wie nach einer von Mohr gegebenen Vorschrift das Morphium geradezu wieder auflösen und so von den andern Körpern etc. zu trennen beabsichtigte. Durchs Auflösen in Alkohol wird es mehr und mehr gereinigt, durch Neutralisation mit Salzsäure, Digestion mit gereinigter Thierkohle, nochmaliges Präcipitiren, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren aber endlich rein erhalten.

Eigenschaften. Das Morphium bildet farblose, kleine, halbdurchsichtige, säulenförmige Krystalle, ist geruchlos von bittern Geschmack, luftbeständig und löst sich in 30 Th. Weingeist von 80 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur, in 20 Theilen bei 100° C., in Wasser nur zu $^1/_{1000}$ und in Aether gar nicht auf. Die Auflösung reagirt alkalisch. Es ist auch in Kali- und Natronlösung, so wie in Kalkwasser, in Baryt- und Strontianwasser auflöslich. Es neutralisirt die Säuren und bildet damit bitterschmeckende, krystallisirbare, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Salze, welche durch Eisenchloridlösung, so wie auch das Morphium schon für sich, blau werden, beim Erhitzen aber sich wieder entfärben. Es enthält 2 At. Krystallisationswasser, die ihm durchs Erhitzen bis zum Schmelzen entzogen werden können.

Prüfung. Die Farblosigkeit, so wie seine Löslichkeit und Unlöslichkeit in den genannten Flüssigkeiten, ferner, dass es beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollständig verbrennt, deuten schon seine normale Beschaffenheit an. Eine Verunreinigung mit Narcotin gibt sich dadurch zu erkennen, dass damit geschüttelter Aether beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gibt.

2) Essigsaures Morphium.

Morphium aceticum.

$C_{34}H_{18}NO_6 + \bar{A} + 6$ Aq. oder $\overset{+}{Mo} + \bar{A} + 6$ Aq. = 389.

Darstellung. Man trägt so lange Morphium in erwärmte verdünnte Essigsäure ein, bis dieselbe nichts mehr aufnimmt und verdampft die Lösung entweder bei 40 — 50° C. in flachen Gefässen, oder unter einer Glocke über Schwefelsäure bis zur Trockene.

Eigenschaften. Es bildet weisse, seidenglänzende, blumenkohlähnlich gruppirte nadelförmige und prismatische Krystalle, die einen bittern Geschmack besitzen, schwach nach Essigsäure riechen und in verschlossenen Gläsern aufzubewahren sind. Es löst sich in 17 Theilen kaltem und schon in seinem gleichen Gewichte heissem Wasser auf. Kalter Weingeist von 80 p. C. nimmt $^1/_{40}$, siedender dagegen ebenfalls sein gleiches Gewicht auf. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen muss es ohne Rückstand verbrennen. Es enthält 6 At. Krystallwasser.

Prüfung. Mit Eisenchlorid versetzt nimmt es eine schöne blaue Farbe an. Hinterbleibt etwas beim Uebergiessen mit Wasser, das sich auf Zusatz von etwas Essigsäure auflöst, so hat es Essigsäure verloren, und reagirt auch basisch. Bleibt beim Auflösen in Aetzkaliflüssigkeit ein Rückstand, so kann derselbe Opian seyn.

3) Salzsaures Morphium.

Morphium muriaticum.

$\overset{+}{Mo} + HCl + 6$ Aq. = 374,4.

Darstellung. Man erhitzt zerriebenes Morphium in einer Porzellanschale mit 3 Theilen Wasser bis nahe zum Sieden und setzt hierauf in kleinen Antheilen bis zur Sättigung Salzsäure zu, filtrirt die Lösung siedend heiss und lässt erkalten. Der grösste Theil des salzsauren Morphiums scheidet sich hiebei in Krystallen ab, das übrige aber gewinnt man durch Verdunsten und Krystallisiren der gesonderten Mutterlauge.

Eigenschaften. Das salzsaure Morphium bildet seidenglänzende, weisse büschelförmig krystallisirte Prismen, von bitterm Geschmack, die geruchlos und luftbeständig sind, in der Hitze schmelzen, ihr Krystallwasser abgeben, bei fortgesetztem Erhitzen sich zersetzen und ohne Rückstand verbrennen. Es erfordert zur Auflösung 20 Theile kaltes und nicht ganz sein gleiches Gewicht siedendes Wasser, 60 Theilen kalten und 10 Theilen siedenden Weingeist von 80 p. C.; in Aether ist es unlöslich. Es besteht aus 1 At. Morphium, 1 At. Salzsäure und 6 At. Krystallwasser.

4) Schwefelsaures Morphium.

Morphium sulphuricum.

$\overset{+}{Mo} + SO_3 + 6$ Aq. = 378.

Darstellung. Es wird wie bei der Bereitung des salzsauren

Morphiums gearbeitet und nur statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure angewendet.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Morphium krystallisirt ähnlich dem schwefelsauren Chinin in büschelförmig vereinigten zarten, farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether auflösen. Bei 120° C. schmilzt es und entlässt bis auf 1 At. sein Krystallwasser, stärker erhitzt, wird es zersetzt.

Prüfung. Sie wird wie die der früher beschriebenen Morphinsalze vorgenommen.

D. Strychnin und Strychninpräparate.

1) Strychnin.

Strychninum.

$$C_{44} H_{24} N_2 O_4 + 2 \text{ Aq. oder } \overset{+}{S}r + 2 \text{ Aq.} = 366.$$

Darstellung. Das Strychnin kommt stets in Gesellschaft eines andern giftigen Alkaloids, des Brucins vor, bildet den wirksamen Bestandtheil der Nuces vomicae, der Fabae St. Ignatii und überhaupt der Familie der Strychneen. Mit der Darstellung des Strychnins ist auch die des Brucins verbunden, und es hat sich mir unter mehreren hiezu vorhandenen Methoden die nachstehende als die beste bewährt.

Man digerirt eine beliebige Menge geraspelter Brechnüsse mit ihrem sechsfachen Gewichte Branntwein von 36—40% 24 Stunden lang, giesst und presst sodann das Flüssige ab und wiederholt die Digestion mit neuem Branntwein noch zwei Mal in gleicher Weise, vereinigt hierauf die Auszüge, destillirt den Weingeist davon ab und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit einer Auflösung von Bleizucker, bis sich kein Niederschlag mehr einstellt.

Durch Sedimentiren und Filtriren wird der Niederschlag von der Flüssigkeit gesondert, letztere zum dritten Theile ihres Volumens verdunstet und nach dem Erkalten mit $^1/_{40}$ vom Gewichte der angewandten Brechnüsse gebrannter Talkerde vermischt und 6—8 Tage unter öfterem Umrühren bei Seite gestellt. Man gibt die Masse nachher auf ein Filter, wäscht den Rückstand, wenn das Flüssige abgelaufen ist, mehrere Male mit Wasser aus und trocknet ihn.

In den Brechnüssen ist Brucin und Strychnin an eine Säure gebunden, nach Einigen an eine eigenthümliche Säure, die man Igasursäure genannt hat, nach Andern an Milchsäure. Durch Digestion mit gewässertem Weingeiste werden diese Salze, nebst Farbstoffen, Extractivstoff etc. extrahirt und bleiben in der durch Destillation vom Weingeist befreiten Flüssigkeit gelöst. Beim Vermischen dieser Lösung mit einer Bleizuckerlösung, werden blos die Farbstoffe präcipitirt, die genannten Salze aber scheinen nicht zersetzt zu werden, ihre Alkaloide bleiben wenigstens in der Lösung. Wird diese nun vom Präcipitate getrennt und mit gebrannter Talkerde digerirt, so werden Brucin und Strychnin abgeschieden und bleiben, indem sich die Talkerde mit den Säuren derselben vereinigt, mit der im Ueberschuss zugesetzten Talkerde gemengt zurück.

Die getrocknete Masse wird jetzt zerrieben und 3—4 Mal mit Weingeist von 80 p. C. digerirt, wodurch beide Alkaloide gelöst werden. Man destillirt nun den Weingeist zum grösten Theile wieder ab, giesst die rückständige Flüssigkeit in eine Porzellanschale, lässt erkalten und gibt endlich das abgeschiedene krystallinische Pulver, nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen worden ist, auf ein Filter, wäscht es noch mit Weingeist von 40 p. C. so lange aus, bis das Abfliessende durch Salpetersäure nicht mehr geröthet wird, löst es hierauf nochmals in 10 Theilen, oder in so viel als erforderlich ist, siedendem Weingeist von 80 p. C. auf, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten, worauf das Strychnin herauskrystallisirt und durch neues Auflösen und Krystallisiren gereinigt werden kann.

Beim Digeriren des getrockneten Gemengs von Talkerde und den beiden Alkaloiden mit 80 procentigem Weingeist, werden beide Alkaloide aufgelöst, durch Destillation wird der grösste Theil des Weingeistes wieder gewonnen, das Strychnin aber abgeschieden, während das Brucin, das in gewässertem Weingeiste leichtlöslich ist, in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aus der es nun besonders geschieden werden kann.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen Octaëdern und in vierseitigen zugespitzten Säulen, die luftbeständig sind, einen heftig bittern Geschmack besitzen und sehr giftig wirken. In Aether und in absolutem Alkohol ist es unlöslich, heisses Wasser nimmt $^1/_{2500}$, kaltes nur $^1/_{5000}$ davon auf, zeigt aber noch einen stark bittern Geschmack. Von kaltem 80 procentigen Weingeist werden 120, von siedendem dagegen nur 10 Theile erfordert. Es reagirt alkalisch; neutralisirt die Säuren und enthält 2 At. Krystallwasser.

Prüfung. Reines Strychnin backt mit Salpetersäure auf einer Glasfläshe zuerst gummiähnlich beim Umrühren mit einem Glasstäbchen zusammen und löst sich endlich etwas ins Gelbliche spielend auf. Enthält es Brucin, so erscheint die Masse und Lösung mehr oder minder intensiv blutroth, so dass auf diese Weise Spuren von Brucin erkannt werden. Wenn reines Strychnin mit Schwefelsäure neutralisirt und ein Tropfen dieser stark mit Wasser verdünnten Lösung auf einem Platinbleche über der Weingeistlampe vorsichtig zur Trockne verdampft und dann weiter erhitzt wird, so zeigt die Masse Anfangs eine braune, dann eine rothe und endlich eine lauchgrüne Farbe und löst sich damit in Wasser auf.

2) Salpetersaures Strychnin.

Strychninum nitricum.

$$\overset{+}{Sr} + NO_5 + Aq. = 411.$$

Darstellung. Man neutralisirt unter mässigem Erwärmen Strychnin mit Salpetersäure, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt worden war und befördert die klare Lösung zur Krystallisation.

Eigenschaften. Es bildet ein in siedendem Wasser und Weingeist von 80 p. C. leichtlösliches Salz; erfordert beim Sieden nur die Hälfte seines Gewichtes von den beiden Flüssigkeiten, bei ge-

wöhnlicher Temperatur aber vom Wasser 50 und vom Weingeiste 60 Theile, und krystallisirt in luftbeständigen, weissen, perlmutterglänzenden, nadelförmigen Krystallen: In Aether ist es unauflöslich, schmeckt höchst bitter, verpufft schwach im Platinlöffel erhitzt, und ist höchst giftig. Eine Verunreinigung mit Brucin würde sich durch rothe Färbung der Krystalle offenbaren.

3) Schwefelsaures Strychnin.

Strychninum sulphuricum.

$$\overset{+}{Sr} + SO_3 + 8\ Aq. = 460.$$

Darstellung. Man bringt eine beliebige Menge Strychnin in 10 Theile Wasser, das man in einer Porzellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt, fügt sodann tropfenweis bis zur Neutralisation verdünnte Schwefelsäure zu, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten, wo der grösste Theil des schwefelsauren Strychnins heraus hrystallisirt, der Rest aber durch Abdampfen und Krystallisiren der von den Krystallen gesonderten Lösung gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Hexaëdern und Würfeln, die sich in 42 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Wasser, in 82 Theilen kaltem und in gleichen Theilen heissem Alkohol von 80 p. C. auflösen.

E. Brucin uud Brucinpräparate.

1) Brucin. Caniramin.

Brucinum.

$$C_{44}\ H_{25}\ N_2\ O_7 + 10\ Aq.\ \text{oder}\ \overset{+}{Br} + 10\ Aq. = 463.$$

Darstellung. Das Brucin kömmt, wie bereits beim Strychnin erwähnt worden ist, gewöhnlich neben dem Strychnin vor, ausserdem aber in der falschen Angusturarinde von Strychnos Tieute.

Wenn man die von dem Strychnin (s. d. Darstellung) gesonderten Lösungen mit dem 50. Theile des Gewichtes der angewandten Brechnüsse gepulvertem saurem oxalsaurem Kali versetzt, etwas Kohlenpulver zumischt, sodann zur Trockne verdampft, die trockene Masse zu Pulver zerreibt und mit dem 4fachen Gewichte absoluten Alkohol einige Tage unter öfteren Umschütteln bei 0° C. in Berührung lässt, sodann den Alkohol abfiltrirt und den Rückstand auf dem Filter noch so oft mit Alkohol nachwäscht bis dieser farblos abläuft, und diesen Rückstand endlich mit warmen Wasser behandelt und vom Kohlenpulver abfiltrirt, das Filtrat sodann bis zur Entfernung des noch dabei befindlichen Alkohols erhitzt und mit dem hundertsten Theile vom Gewichte der angewandten Brechnüsse mit gebrannter Talkerde unter öfterem Umschütteln in Berührung lässt, so wird das Brucin abgeschieden, und kann nebst der überschüssigen Talkerde, nachdem die Flüssigkeit mittelst eines Filters davon getrennt worden ist, mit Alkohol von 90 p. C.

digerirt und darin aufgelöst werden. Durchs Verdampfen der Lösung bis zu einem geringen Volumen gelingt es das Brucin im concreten, krystallinischen Zustande zu erhalten und durch nochmaliges Auflösen und langsames Verdunsten in regelmässigeren Krystallen herzustellen.

Beim Vermischen der bei der Strychninbereitung gewonnenen brucinhaltigen Lösungen mit saurem oxalsauren Kali wird oxalsaures Brucin gebildet, das zur Trockne verdampft und mit Kohlenpulver versetzt wird, um es leichter zerreiben zu können und alle seine Theile dem absoluten Alkohol zugänglich zu machen. Dieser löst bei 0° C. nur den Farbstoff auf; durch die später zugesetzte Talkerde wird sodann das oxalsaure Brucin zersetzt, das Brucin abgeschieden und endlich von der Talkerde durch Alkohol entfernt.

Nach Wittstein geben 10 Pfund, à 16 Unzen, Brechnüsse 6 Drachmen Strychnin und eben so viel Brucin.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden, sich leicht in Weingeist, selbst in Branntwein lösen, in Wasser nur zu $^1/_{800}$ auflöslich sind und mit Säuren stark bitterschmeckende giftige Salze bilden. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt und kann dadurch leicht vom Strychnin unterschieden werden.

Prüfung. Wenn es mit Strychnin verunreinigt sein sollte, so versetzt man eine Lösung von Brucin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Indigbittersäure, lässt absetzen und sieht zu, ob das Präcipitat sich vollständig in Essigsäure auflöst. Ist dies nicht der Fall, so enthält der Rückstand Strychnin.

F. Salicin und Salicinpräparate.

1) Salicin.

Salicinum.

$C_{21} H_{12} O_9 + 2$ Aq. = 228.

Darstellung. Das Salicin findet sich in den verschiedenen Weidenarten, auch in mehreren Pappelarten und wird vorzüglich aus Salix purpurea, alba, fragilis pentandra, vitellina und Helix abgeschieden. Es wurde von Buchner und le Roux gleichzeitig entdeckt, liefert höchst merkwürdige Zersetzungsproducte, wenn es mit Salzsäure, Schwefelsäure, Kalihydrat, Synaptas etc. behandelt wird, als Saliretin, Salicilige- und Salicilsäure, Saligenin etc., die aber nicht officinell sind, sondern nur in wissenchaftlicher Hinsicht Interesse haben.

Mah kocht zerschnittene Weidenrinde mit Wasser und Kalkhydrat einige Male aus und wendet nach Wittstein auf 20 Theile trockene oder 50 Theile frische Rinde jedes Mal 100 Theile Wasser und 2 Theile Kalkhydrat an. Die abgepressten, durchs Absetzen etwas geklärten Flüssigkeiten werden sodann mit 2 Theilen frischen Rindsblut erhitzt, colirt, bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und hierauf mit 5 Theilen frisch geglühter Holzkohle vermischt, unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird nun gepulvert, mit ihrem 4fachen Gewichte Weingeist von 80 p. C. einige Stunden

digerirt, und die Digestion noch zwei Mal, nachdem die Lösung vom Rückstande abgegossen worden ist, mit diesem und 2 Theilen Weingeist wiederholt. Man vereinigt nun die Auszüge, vermischt sie mit $^1/_6$ Wasser, destillirt den Weingeist ab und überlässt die zurückbleibende Flüssigkeit in einer flachen Schale einer mehrtägigen Ruhe an einem kühlen Orte, wo sich das Salicin krystallinisch abscheidet, durch Coliren und Pressen von der Lösung gesondert und letztere durch ferneres Verdunsten auf Salicin benutzt werden kann. Das immer noch gefärbte Salicin löst man nochmals in seiner 4fachen Menge Wasser, digerirt es mit seinem gleichen Gewichte mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle, filtrirt und befördert das Filtrat zur Krystallisation.

Der Kalk präcipitirt beim Auskochen der Rinde das mitextrahirte Gummi, die Gerbsäure, die Farb- und Extractivstoffe Das Rindsblut befördert zufolge seines Eiweisgehaltes das Klarwerden der trüben Flüssigkeit. Die Kohle bewirkt nicht blos Entfärbung, sondern auch ein besseres Austrocknen und nachheriges leichteres Pulvern der Masse. Durch Weingeist wird endlich das Salicin, das sich im freien Zustande in den Weidenrinden befindet und durch diese Operationen keine Mischungsveränderungen erleidet, extrahirt, und wie angegeben, endlich noch durch gereinigte Thierkohle entfärbt.

Eigenschaften. Das Salicin bildet weisse, glänzende Prismen, von bitterm Geschmack, die in 22 Theilen kaltem Wasser und in 30 Theilen Alkohol löslich sind, von siedendem Wasser aber kaum die Hälfte ihres Gewichtes und von Weingeist nur 3 Theile zur Lösung nöthig haben. In Aether ist es unlöslich. Es verhält sich indifferent und reagirt nicht basisch; durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt und ist dafür so empfindlich, dass seine Gegenwart schon durchs Betupfen einer frischen Schnittfläche von Weidenrinde mit verdünnter Schwefelsäure sich durch das Rothwerden der Stelle kund gibt.

Anmerkung. Die übrigen sonst noch bekannten Alkaloide, so wie die sich an dieselben anschliessenden indifferenten Stoffe, die für sich nicht in der Arzneikunde bis jetzt angewendet worden, hier noch anzuführen, halte ich zufolge des Zweckes dieses Werks für überflüssig. Sie sind zum Theil Bd. 2. S. 165 bis 169 kurz berührt und können, wem daran gelegen, in grösseren chemischen Lehrbüchern nachgesehen werden.

Sechste Gruppe.

ORGANISCHE SÄUREN. PFLANZENSÄUREN*).

A. Essigsäure.

Acidum aceticum. Acetum concentratum.

$C_4 H_3 O_3 + 8 Aq. = 123.$

Darstellung. Im 2. Bde. S. 173 und S. 201 ist bereits der Essigsäure, ihrer Eigenschaften im Hydratzustande, sowie ihrer Erzeugung aus gegohrnen Flüssigkeiten gedacht werden, so dass hier nur noch ihre Abscheidung aus essigsauren Salzen, unter welchen am vortheilhaftesten der Bleizucker angewendet wird, angeführt zu werden braucht.

Man gibt in eine Tubulatretorte ein Gemeng von 1 At. gepulvertem krystallisirten Bleizucker (190 Theile) mit 10 Theilen Manganhyperoxyd und 10 Theilen zerfallenem Glaubersalz, lutirt mit Mehlkleister einen tubulirten mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben an den Hals der Retorte, nachdem man dieselbe in ein Sandbad gelegt hat, fügt sodann mittelst eines Röhrentrichters durch den Tubulus der Retorte eine erkaltete Mischung von 2 At. Vitriolsäure (98 Theile) und 3 At. Wasser (27 Theile) zu dem Bleizucker, bringt letzteren mit der Säure durchs Umrühren mit einem Holzstabe in einige Berührung und überlässt das Ganze einer 24stündigen Ruhe. Man gibt nun gelindes Feuer, rührt die Masse nochmals um, schliesst den Tubulus und destillirt endlich bei allmälig vermehrtem Feuer bis zur Trockne ab.

Wenn man die Schwefelsäure mit dem Bleizucker 24 Stunden in Berührung lässt, so erfolgt schon hier die Zersetzung des Bleizuckers, die Essigsäure scheidet sich ab, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet, und destillirt nachher bei mässiger Wärme über. Durch den Zusatz von Manganhyperoxyd wird das Auftreten von schwefliger Säure verhindert, die sich bei unvorsichtiger oder zu weit fortgesetzter Destillation bilden könnte, und der Zusatz von verwittertem Glaubersalz bewirkt ein leichteres Aufweichen und Reinigen von gebildeten schwefelsaurem Bleioxyd. Man hat zur Zersetzung der obigen Menge Bleizucker eigentlich nur die Hälfte der angegebenen Schwefelsäure nöthig, da 1 At. Bleizucker durch

*) S. Bd. II. S. 169.

1 At. Schwefelsäurehydrat vollkommen zersetzt wird, allein die Retorte lässt sich leichter reinigen, wenn saures schwefelsaures Bleioxyd gebildet wird wie nach obiger Vorschrift und hat gewöhnlich einen grösseren Werth als die verwendete Schwefelsäure. Will man indessen nur 1 At., also nur 49 Theile Vitriolsäure auf 190 Theile Bleizucker nehmen, so thut man wohl, nur bis zur feuchten Trockene abzudestilliren.

Nach obiger Vorschrift gewinnt man eine Essigsäure, die eine Mischung von 1 At. wasserfreier Essigsäure mit 8 Atomen Wasser ist, also 41,3 p. C. wasserfreie Essigsäure enthält. Sie bekam 3 At. Wasser aus dem Bleizucker, 2 At. Wasser aus der Schwefelsäure und 3 At. Wasser, welches der Schwefelsäure besonders zugemischt worden war. In der Retorte bleibt wasserfreies schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Ein Essigsäurehydrat, d. h. eine Verbindung von 1 At. Essigsäure mit 1 At. Wasser, den sogenannten Eisessig, Acetum glaciale, (s. Bd. 2. S. 173) gewinnt man durch Destillation von vorher entwässertem Bleizucker mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali. Man wendet hiezu 1 At. = 162,5 Th. entwässerten Bleizucker und 1 At. = 136,2 Th. saures schwefelsaures Kali an, pulvert beide Salze, mischt sie mit einander und unterwirft das Gemisch in einer Retorte der Destillation, wobei die Vorlage durch Eis und kaltes Wasser kalt zu erhalten ist.

Eigenschaften. Die concentrirte Essigsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack, und lässt sich in jedem beliebigen Verhältniss mit Wasser vermischen; die nach obiger Vorschrift bereitete enthält 8 At. Wasser und besitzt ein sp. G. von 1,063. Das Essigsäurehydrat, das aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Wasser besteht, bei + 4° C. zu einer krystallinisch-blättrigen Masse erstarrt, an der Luft weisse Dämpfe durch Wasserverdichtung zeigt, bei 114° C. siedet, bei Annäherung eines Lichtes im dampfförmigen Zustande mit blauer Flamme brennt und höchst ätzend auf die Epidermis einwirkt, besitzt ebenfalls ein spec. Gew. von 1,063, und es lässt sich deshalb, und weil überhaupt verschiedene Mischungen von Essigäure mit Wasser auffallende Differenzen im spec. Gewichte zeigen, der Gehalt dieser Mischungen an wasserfreier Essigsäure nicht, wie bei andern Säuren, durch das spec. Gewicht ermitteln. So zeigt eine Essigsäure, die 3 At. Wasser enthält, ein spec. Gew. von 1,079 und siedet schon bei 104° C. Setzt man derselben noch mehr Wasser zu, so nimmt ihr spec. Gew. wieder ab, bis dasselbe endlich bei einem Gehalte von 8 At. Wasser wieder 1,063 beträgt und also mit dem des Essigsäurehydrats gleich ist. Der Gehalt an wasserfreier Essigsäure kann daher nur mit Genauigkeit durch kohlensaure Alkalien, wie solches Bd. 3. S. 121 angegeben ist, ermittelt werden.

Prüfung. Die Essigsäure erscheint als eine wasserklare farblose Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen vollkommen verflüchtigt. Sie darf in ihrem mit Wasser verdünnten Zustande, sowie auch nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffgas keine Färbung erleiden, oder einen Niederschlag geben, sonst deutet dies auf einen Metallgehalt hin. Ergibt sich der Niederschlag als Schwefelblei, so ist sie nochmals zu rectificiren. Essigsaures Silberoxyd und essigsaurer Baryt zeigen durch weisse Trübungen Salzsäure und Schwefelsäure

an. Enthält sie Salpetersäure, so gibt sie mit metallischem Quecksilber geschüttelt, beim nachherigen Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit einen schwarzen Niederschlag. Wenn man beim rohen Essige ein Brennen und starke Röthung, auf die Lippen, Zunge oder die Wangen gebracht, wahrnimmt, so deutet dies auf Versetzung des Essigs mit scharfen Pflanzenstoffen, auf Bertramswurzel, spanischen Pfeffer etc. hin, und kann noch deutlicher erkannt werden, nachdem man die Essigsäure durch Kali neutralisirt hat.

B. Baldriansäure. Valeriansäure.

Acidum valerianicum.

$$C_{10} H_9 O_3 + Aq. = \overline{Va} + Aq. = 102; \text{ oder}$$
$$C_{10} H_9 O_3 + 3 Aq. = \overline{Va} + 3 Aq. = 120.$$

Darstellung. Die Baldrianwurzeln enthalten eine eigenthümliche flüchtige Säure, die erst in der neuesten Zeit besonders beachtet und in der Arzneikunde angewendet worden ist. Sie ist nicht mit dem ätherischen Oele dieser Wurzeln zu verwechseln, wird mit diesem gleichzeitig durch Destillation abgeschieden und bleibt in dem abdestillirten Wasser gelöst, während das Oel oben aufschwimmt und mit Ausnahme einer sehr geringen Menge vom Wasser gesondert werden kann, so dass das Aqua destillata Valerianae vorzüglich dem Gehalte an dieser Säure seine Wirkungen zu verdanken hat.

Wan unterwirft, Behufs der Gewinnung dieser Säure, die Baldrianwurzeln mit Wasser einer Destillation und wiederholt die Destillation mit denselben Wurzeln und neuem Wasser noch zwei Mal, da sie erst dadurch an Säure erschöpft werden. Das vom ätherischen Baldrianöle gesonderte Wasser wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Flüssigkeit hierauf bis zur Trockne verdampft. Arbeitet man mit grossen Quantitäten, so kann das erste Verdampfen in einem blanken kupfernen Kessel vorgenommen und dann erst das weitere Eindicken der concentrirter gewordenen Salzlösung in einer Porzellanschale vollendet werden.

Das trockne Salz löst man in seinem gleichen Gewichte Wasser auf, gibt die Lösung in eine tubulirte Retorte, setzt ihr hierauf eine erkaltete Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Wassser zu, wobei man auf 5 Theile des trockenen Salzes 1 Theil concentrirte Schwefelsäure berechnet, und destillirt aus dem Sandbade bis zur Trockene. Durch Ruhe und mittelst eines Scheidetrichters lässt sich das Destillat in zwei Flüssigkeiten, in eine leichtere und eine schwerere trennen. Die leichtere, obenauf schwimmende Flüssigkaeit ist eine Verbindung von 1 At. Baldriansäure mit 3 At. Wasser, also ein dreifaches Hydrat und bildet die officinelle Baldriansäure. Die schwerere Flüssigkeit ist eine Lösung von Baldriansäure in Wasser und kann zur Darstellung von baldriansauren Salzen angewendet werden.

Wittstein erhielt aus 20 Pfund trockenen Baldrianwurzeln als Maximum 24 Drachmen und als Minimum 13 Drachmen von der officilen Säure, ausser der wässrigen Solution, die auch noch 8 Drachmen der wässrigen Säure enthielt. Das ätherisshe Baldrianöl, das hier als

Nebenproduct betrachtet wurde, betrug etwa über 3 Unzen. Die Ausbeute an Baldriansäure variirt in verschiedenen Darstellungen.

Das oben angegebene Verhältniss von Schwefelsäure zum trockenen baldriansauren Natron, ergibt 2 At. Säure auf 1 At. des Salzes, so dass saures schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt.

Unterwirft man die officinelle Baldriansäure, also das dreifache Hydrat, für sich allein einer nochmaligen Destillation und legt, sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr milchig, sondern klar erscheinen, eine neue Vorlage vor: so destillirt jetzt das einfache Hydrat der Baldriansäure, eine Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser, über, das übrigens nur in wissenschaftlicher Beziehung Werth hat.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet in ihren beiden Hydraten eine farblose, in Alkohol und Aether leichtlösliche Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Katzenurin und faulem Käse ähnlichen, etwas säuerlichen Geruch und einem scharfen, baldrianähnlichen Geschmack. Sie schwimmt auf dem Wasser. Das einfache Hydrat besitzt ein spec. Gew. von 0,944 und löst sich in 30 Theilen Wasser auf; das dreifache Hydrat erfordert nur 26 Theile zur Auflösung. Die Lösung reagirt stark sauer und neutralisirt die Basen, damit eigenthümliche Salze bildend. Chlor entzieht der Baldriansäure Wasserstoff und bildet zwei neue Säuren, die Chlorvalerisinsäure und Chlorvalerosinsäure. Durch Destillation des baldriansauren Kalks wird Valeron erhalten etc., Körper, die nur in wissenschaftlicher Beziehung ein Interesse gewähren.

Prüfung. Die Baldriansäurehydrate müssen farblos sein, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen, wobei sie an der Luft mit leuchtender Flamme verbrennen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen die wässrige Lösung der Säure nicht trüben.

Anmerkung. Von den officinellen organischen Säuren, die hier noch zu beschreiben wären, sind die Weinsäure, die Benzoesäure und die Bernsteinsäure bereits in dem zweiten Bande dieses Werkes abgehandelt worden. Andere, welche für den Pharmaceuten nicht unwichtig sind, sind, so viel dem Zwecke dieses Werkes entspricht, ebendaselbst angeführt; und was endlich die übrigen anbelangt, so gehören sie ins Gebiet der reinen Chemie.

Siebente Gruppe.

ÄTHYLVERBINDUNGEN.

Die Entstehung und Theorie der Aethylverbindungen wurde bereits im 2. Bde. unter der Rubrik „Producte chemischer Metamorphosen" S. 194 bis 208 abgehandelt, so dass hier nur noch Einiges, die praktische Darstellung derselben betreffend, anzuführen nothwendig ist.

A. Wasserfreier Weingeist. Absoluter Alkohol. Aethyloxydhydrat.

Alkohol absolutum.

$C_4 H_6 O_2$ oder $C_4 H_5 O + Aq.$ oder $AeO + Aq. = 46.$

Darstellung. Man übergiesst gröblich gepulverten gut gebrannten Kalk, Aetzkalk, in einer kupfernen Destillirblase mit käuflichem Weingeist von 80 p. C. Alkoholgehalt, wendet auf 1 Gewichtstheil Weingeist $^3/_4$ Gewichtstheile Kalk an, rührt die Mischung mit einem hölzernen Stabe gut um, setzt den Helm auf und überlässt das Ganze einer 24 stündigen Ruhe, worauf man bei äusserst gelindem Feuer abdestillirt. Zuerst geht ein Alkohol von 98 p. C. über, dann folgt absoluter Alkohol, hierauf wieder wasserhaltiger, so dass das Destillat 96—98 p. C. Alkohol im Durchschnitt enthält. Die zuletzt übergehenden schwächeren Antheile werden anderweitig verbraucht. Unterwirft man diesen Alkohol mit $^1/_3$ und wenn man recht sicher gehen will mit der Hälfte seines Gewichtes geschmolzenem gröblich gepulvertem Chlorcalcium einer 24 stündigen Maceration und destillirt hierauf, wobei man ebenfalls das erste und letzte Destillat sondert, da diese gewöhnlich nicht ganz wasserfrei sind, so erhält man ihn vollkommen wasserfrei.

Der Kalk verwandelt sich auf Kosten des Wassers vom Weingeiste in Kalkhydrat, und in gleicher Weise auch das Chlorcalcium. Diese Hydrate geben dieses Wasser erst beim Glühen wieder von sich. Blase, Helm, Kühlröhre und Vorlage müssen vorher vollkommen gut ausgetrocknet sein, auch muss das Destillat sogleich in gut zu verschliessende Flaschen gebracht werden, da es aus der Luft begierig Wassergas absorbirt.

Eigenschaften. Der wasserfreie Weingeist bildet eine wasserhelle, leichte, höchst brennbare Flüssigkeit, von angenehmen Geruch und einem brennenden Geschmack. Er besitzt bei 15° C. ein spec. Gew. von 0,794 und siedet bei 78,5° C. Mit Wasser lässt er sich in jedem Verhältniss vermischen und von den letzten Antheilen Wasser nur auf vorbeschriebene Weise, nicht durch einfache Destillation für sich befreien, weil der wasserfreie Alkohol und Alkohol von 90 p. C. einen gleichen Siedpunct, nämlich 78,5° C. haben. Bei einer Temperatur von nahe 80° C. unter dem Gefrierpuncte kann der Alkohol noch nicht zum Erstarren gebracht werden. Durch Säuren und Salzbilder wird er partiell zersetzt, es entsteht Aether oder Aethyloxyd, auch werden verschiedene Verbindungen des Aethyloxydes mit Säuren, sowie des Aethyls mit Salzbildern gebildet. Er dient als bestes Lösungsmittel für viele Körper, besonders für ätherische Oele und die meisten Harze und wird in seinem mit Wasser verdünnten Zustande zur Darstellung der Essenzen und Tincturen angewendet. Die gebräuchlichsten Verdünnungen zu diesem Behufe sind folgende:

1) Alkoholisirter Weingeist, Spiritus vini alkoholisatus. Er entspricht nahe einer Verbindung von 1 At. Wasser mit 2 At. Alkohol, enthält 89—92 Gewichtsprocente Alkohol und besitzt ein spec. Gew. von 0,825 bis 0,816.

2) Höchstrectificirter Weingeist, Spiritus vini rectificatissimus. Er entspricht ziemlich einer Verbindung von 1 At. Alkohol und 1 At. Wasser, besitzt ein spec. Gew. von 0,847 bis 0,839 und enthält 80—83 Gewichtsprocente Alkohol.

3) Rectificirter Weingeist, Spiritus vini rectificatus. Er enthält 50—55 Gewichtsprocente Alkohol und hat ein spec. Gew. von 0,917 bis 0,906.

Prüfung. Der Alkohol muss sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, gegen Pflanzenpigmente indifferent verhalten, durch Schwefelhydrogengas nicht gefärbt werden, durch salpetersaures Silber keine Trübung erleiden (von etwa mitübergeführtem Chlorcalcium herrührend) und einen angenehmen, fuselfreien Geruch besitzen. Das Fuselöl lässt sich, nach meinen Erfahrungen, deutlich nachweisen, und dadurch auch die Abstammung des Alkohols, ob derselbe aus Getreide, Kartoffeln etc. erzeugt worden war, durch Aetzkali, wie solches Bd. 2. S. 200 angezeigt worden ist. Der Wassergehalt wird durch das spec. Gewicht, oder durch besondere Instrumente die Alkoholometer ermittelt, die entweder bei einer bestimmten Temperatur das spec. Gewicht, oder den Gehalt an wasserfreiem Alkohol in Procenten an einer Scale, oder beides neben einander ausdrücken, und unter welchen die von Beaumé, Richter, Meisner und Tralles construirten für die besten gelten. Man hat bei diesen Alkoholometern indess zu berücksichtigen, ob die Scale entworfen worden ist nach Mischungen von absolutem Alkohol und Wasser, die nach Gewichts- oder nach Volumtheilen gemacht wurden, denn es findet beim Vermischen von Weingeist und Wasser eine Verdichtung, also eine Verminderung des Gesammtvolums statt,

und diese Volumverminderung ist verschieden bei den verschiedenen Mischungen, wie aus der letzten Spalte der nachstehenden alkoholometrischen Tabellen zu ersehen ist.

4) Vergleichender Ueberblick der specifischen Gewichte von Mischungen aus absolutem Alkohol und Wasser, die nach Gewichts- und Volumtheilen gemacht worden waren.

Mischung nach Gewichtstheilen.		Specifisches Gewicht bei 17,3° C. od. 13,8° R.	Mischung nach Volumtheilen.		Specifisches Gewicht bei 17,3° C. od. 13,8° R.	Nach der Mischung des Weingeistes mit Wasser in Maasstheilen beträgt das Volum der Mischung:
Alkohol.	Wasser.		Alkohol.	Wasser.		
1,00	0,00	0,7932	0,00	0,00	0,7932	100,000
0,99	0,01	0,7960	0,99	0,01	0,7969	99,802
0,98	0,02	0,7988	0,98	0,02	0,8006	99,618
0,97	0,03	0,8016	0,97	0,03	0,8042	99,425
0,96	0,04	0,8045	0,96	0,04	0,8078	99,229
0,95	0,05	0,8074	0,95	0,05	0,8114	99,031
0,94	0,06	0,8104	0,94	0,06	0,8150	98,824
0,93	0,07	0,8135	0,93	0,07	0,8185	98,644
0,92	0,08	0,8166	0,92	0,08	0,8219	98,484
0,91	0,09	0,8196	0,91	0,09	0,8253	98,344
0,90	0,10	0,8225	0,90	0,10	0,8286	98,224
0,89	0,11	0,8252	0,89	0,11	0,8317	98,131
0,88	0,12	0,8279	0,88	0,12	0,8346	98,044
0,87	0,13	0,8304	0,87	0,13	0,8373	97,962
0,86	0,14	0,8329	0,86	0,14	0,8400	97,883
0,85	0,15	0,8353	0,85	0,15	0,8427	97,807
0,84	0,16	0,8376	0,84	0,16	0,8454	97,733
0,83	0,17	0,8399	0,83	0,17	0,8481	97,661
0,82	0,18	0,8422	0,82	0,18	0,8508	97,592
0,81	0,19	0,8446	0,81	0,19	0,8534	97,525
0,80	0,20	0,8470	0,80	0,20	0,8566	97,462
0,79	0,21	0,8494	0,79	0,21	0,8591	97,404
0,78	0,22	0,8519	0,78	0,22	0,8616	97,347
0,77	0,23	0,8543	0,77	0,23	0,8642	97,291
0,76	0,24	0,8567	0,76	0,24	0,8668	97,234
0,75	0,25	0,8590	0,75	0,25	0,8695	97,176
0,74	0,26	0,8613	0,74	0,26	0,8723	97,111
0,73	0,27	0,8635	0,73	0,27	0,8751	97,040

Mischung nach Gewichtstheilen.		Specifisches Gewicht bei 17,3° C. od. 13,8° R.	Mischung nach Volumtheilen.		Specifisches Gewicht bei 17,3° C. od. 13,8° R.	Nach der Mischung des Weingeistes mit Wasser in Maasstheilen beträgt das Volum der Mischung:
Alkohol.	Wasser.		Alkohol.	Wasser.		
0,72	0,28	0,8657	0,72	0,28	0,8779	96,966
0,71	0,29	0,8680	0,71	0,29	0,8806	96,892
0,70	0,30	0,8704	0,70	0,30	0,8833	96,821
0,69	0,31	0,8729	0,69	0,31	0,8860	96,765
0,68	0,32	0,8755	0,68	0,32	0,8885	96,732
0,67	0,33	0,8781	0,67	0,33	0,8910	96,685
0,66	0,34	0,8801	0,66	0,34	0,8934	96,655
0,65	0,35	0,8831	0,65	0,35	0,8958	96,626
0,64	0,36	0,8855	0,64	0,36	0,8982	96,602
0,63	0,37	0,8879	0,63	0,37	0,9006	96,580
0,62	0,38	0,8902	0,62	0,38	0,9029	96,559
0,61	0,39	0,8925	0,61	0,39	0,9052	96,539
0,60	0,40	0,8948	0,60	0,40	0,9075	96,520
0,55	0,45	0,9060	0,55	0,45	0,9191	96,427
0,50	0,50	0,9173	0,50	0,50	0,9303	96,377
0,45	0,55	0,9280	0,45	0,55	0,9404	96,423
0,40	0,60	0,9391	0,40	0,60	0,9459	96,607
0,35	0,65	0,9486	0,35	0,65	0,9580	96,829
0,30	0,70	0,9578	0,30	0,70	0,9643	97,268
0,25	0,75	0,9647	0,25	0,75	0,9700	97,763
0,20	0,80	0,9712	0,20	0,80	0,9756	98,262
0,15	0,85	0,9757	0,15	0,85	0,0803	98,854

B. Aether. Aethyloxyd. Schwefeläther.

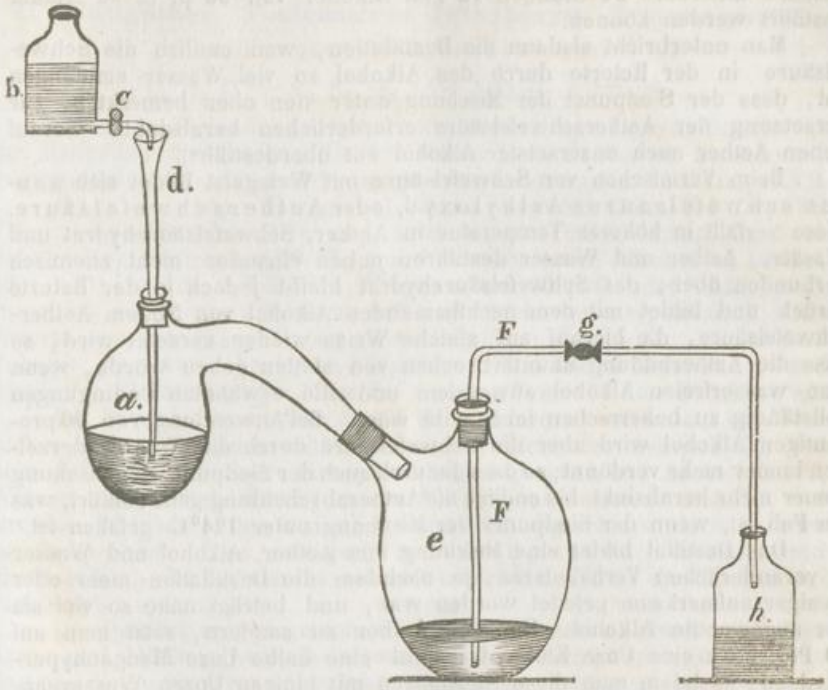
Aether. Aether sulphuricus.

$C_4 H_5 O$ oder $AeO = 37$.

Darstellung. S. 204, Bd. II, ist die Aetherbildung bereits beschrieben und erläutert worden, so dass hier nachträglich nur noch Einiges, die praktische Darstellung betreffend, anzuführen ist.

Zur Aetherbildung sind die Materialien: concentrirte Schwefelsäure und Weingeist von wenigstens 90 p. C. Weingeistgehalt, in dem Verhältniss von 9 Gewichtstheilen der ersten zu 5 Gewichtstheilen des letzteren, wodurch eine Mischung erhalten wird, die bei 138—140° C. siedet; die Bedingungen aber: eine Temperatur von 135° — 140° C. und ein fortdauernd sich gleichbleibendes Verhältniss von Schwefelsäure

und Alkohol von 9 zu 5 Gewichtstheilen, was dadurch bewirkt wird, dass man dem Apparate eine Einrichtung gibt, mittelst welcher in demselben Verhältniss als Aether gebildet wird und abdestillirt, wieder Weingeist zu der siedenden Mischung in der Retorte nachtropft.



a. Retorte, die zur Hälfte mit Aetherschwefelsäure angefüllt, in ein Sandbad gelegt wird.

b. Eine mit Alkohol gefüllte und mit dem Hahne *c.* versehene Flasche.

d. Eine Trichterröhre, die mittelst eines durchbohrten Korkstöpfsels in die Flüssigkeit der Retorte taucht.

e. Ein tubulirter mit Kälberblase und Bindfaden an den Retortenhals befestigter Kolben.

F. F. Eine durch einen durchbohrten Kork bis auf den Boden des Kolbens reichende Glasröhre, bei *g.* durch eine Kautschuckröhre mit einer zweiten Glasröhre verbunden, die in eine nur leicht zu verschliessende Flasche mündet. Durch diese Röhre wird der im Kolben sich ansammelnde Aether von Zeit zu Zeit durch den Druck der Dämpfe in das Glas *h.* getrieben und kann hier nach Belieben abgenommen werden.

Man legt die Retorte in ein Sandbad, gibt Anfangs gelindes Feuer, verstärkt dasselbe aber, wenn das Ganze durchwärmt ist, rasch bis zum gelinden Sieden des Inhaltes der Retorte, öffnet nun den Hahn am

Alkoholreservoire zum Nachfliessen von Alkohol und sorgt dafür, indem man seine Aufmerksamkeit ununterbrochen auf den Act der Destillation richtet, dass Alkohol in richtigem Verhältniss, d. h. eben so viel als Aether abdestillirt, nachtropft und die Flüssigkeit in der Retorte ununterbrochen siedet. Wittstein hat wahrgenommen, dass mit 9 Pfd. Schwefelsäure innerhalb 24 Stunden 72 Pfd. Alkohol von 90 p. C. zu Aether destillirt werden können.

Man unterbricht alsdann die Destillation, weil endlich die Schwefelsäure in der Retorte durch den Alkohol so viel Wasser empfangen hat, dass der Siedpunct der Mischung unter den oben bemerkten, zur Zersetzung der Aetherschwefelsäure erforderlichen herabsinkt, worauf neben Aether auch unzersetzter Alkohol mit überdestillirt.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Weingeist bildet sich saures schwefelsaures Aethyloxyd, oder Aetherschwefelsäure. Diese zerfällt in höherer Temperatur in Aether, Schwefelsäurehydrat und Wasser. Aether und Wasser destilliren neben einander nicht chemisch verbunden über, das Schwefelsäurehydrat bleibt jedoch in der Retorte zurück und bildet mit dem nachfliessenden Alkohol von Neuem Aetherschwefelsäure, die hierauf auf gleiche Weise wieder zersetzt wird, so dass die Aetherbildung ununterbrochen von statten gehen würde, wenn man wasserfreien Alkohol anwendete und alle erwähnten Bedingungen vollständig zu beherrschen im Stande wäre. Bei Anwendung von 90 procentigem Alkohol wird aber die Schwefelsäure durch das Wasser derselben immer mehr verdünnt, so dass dadurch auch der Siedpunct der Mischung immer mehr herabsinkt, bis endlich die Aetherabscheidung ganz aufhört, was der Fall ist, wenn der Siedpunct der Mischung unter 124° C. gefallen ist.

Das Destillat bildet eine Mischung aus Aether, Alkohol und Wasser in veränderlichen Verhältnissen, je nachdem die Destillation mehr oder weniger aufmerksam geleitet worden war, und beträgt nahe so viel als der angewandte Alkohol. Um den Aether zu sondern, setzt man auf 20 Pfd. etwa eine Unze Kalkhydrat und eine halbe Unze Manganhyperoxyd zu, nachdem man diese Substanzen mit einigen Unzen Wasser angerieben hat, und schüttelt das Destillat solange damit, bis Lakmuspapier davon nicht mehr geröthet wird, sondert den Aether mittelst eines Scheidetrichters und unterwirft ihn im Wasserbade einer Rectification. Will man ihn völlig wasserfrei haben, so rectificirt man ihn im Wasserbade über Chlorcalcium.

Durch das Schütteln mit Kalkhydrat und Braunstein wird er von schwefliger Säure befreit, die sich gegen Ende der Destillation gewöhnlich bildet in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, wo sich Carbon abscheidet, das nachher desoxydirend auf die Schwefelsäure einwirkt und das Auftreten von schwefliger Säure veranlasst.

Eigenschaften und Prüfung. Die Eigenschaften des wasserfreien Aethers sind S. 204, Bd. II. angeführt; der officinelle Aether besitzt ein spec. Gew. von 0,740 bis 0,750, löst sich in 9 Theilen Wasser auf, mischt sich aber mit Alkohol in allen Verhältnissen. Er verhält sich indifferent gegen Lakmuspapier und verdunstet in einem Uhrschälchen ohne Rückstand. Hinterlässt er ölige Streifen von saurer Beschaffenheit und unangenehmem Geruch, so muss er verworfen und nochmals rectificirt werden.

Mit 3 Theilen Weingeist von 80 p. C. vermischt, bildet er eine Flüssigkeit, die unter den Namen Spiritus sulphurico-aethereus, Liquor anodynus mineralis Hoffmanni, Schwefelätherweingeist, Hoffmannischer Liquor in den Apotheken vorkommt, ein spec. Gew. von 0,825 bis 0,830, und einen erfrischenden Geruch besitzt.

C. Essigäther. Essigsaures Aethyloxyd. Essignaphtha.

Aether aceticus. Naphtha aceti.

$$C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3 \text{ oder } AeO + \overline{A} = 88.$$

Von den Verbindungen des Aethyloxydes mit Sauerstoffsäuren ist der Essigäther die einzige, die im reinen Zustande in der Arzneikunde angewendet wird. Sie wurde zuerst von Lauragais 1749 dargestellt.

Darstellung. Man gibt 1 At. entwässerten Bleizucker = 173,2 Th. in eine Tubulatretorte und setzt hierauf eine Mischung von 2 At. Schwefelsäurehydrat = 98 Th. mit 1 At. absolutem Alkohol = 46 Th., oder statt dessen mit 55 Th. Weingeist von 90 p. C. oder 0,822 sp. G. zu, rührt das Ganze mit einem hölzernen Stabe gut um, bringt die Retorte in eine Sandkapelle, legt einen tubulirten Kolben vor, aus dessen Tubulus eine zweischenkliche Glasröhre in ein leeres Glas reicht, und destillirt nach 24stündiger Ruhe bei raschem Feuer bis zur Trockene ab.

Die Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, welche auf den Bleizucker gebracht wird, enthält saures schwefelsaures Aethyloxyd, das beim Erhitzen, wie beim Aether angeführt worden ist, in Aethyloxyd, Wasser und Schwefelsäurehydrat zerfällt, worauf ersteres sich mit der aus dem Bleizucker durch die Schwefelsäure abgeschiedenen Essigsäure zu einem Salze, dem essigsauren Aethyloxyde, vereinigt und überdestillirt, während saures schwefelsaures Bleioxyd in der Retorte zurückbleibt.

Das Destillat reagirt gewöhnlich sauer und enthält etwas schweflige Säure und Alkohol, weshalb es wie der reine Aether mit etwas Kalkhydrat und Manganhyperoxyd zu schütteln und zu rectificiren ist. Will man den Essigäther wasserfrei haben, so muss eine nochmalige Rectification über Chlorcalcium stattfinden.

Eigenschaften und Prüfung. Der Essigäther erscheint als eine wasserklare, angenehm gewürzhaft riechende, leicht entzündliche, mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit, die sich indifferent gegen Lakmuspapier verhält und einen erfrischenden, gewürzhaften Geschmack besitzt. Er lässt sich mit Alkohol in allen Verhältnissen vermischen, löst sich, wenn er wasserfrei ist, in 8 Theilen Wasser, der officinelle schon in 7 Theilen, besitzt ein spec. Gew. von 0,882 und siedet bei 74° C. An der Luft absorbirt er Sauerstoff und zeigt freie Essigsäure.

Wenn er rein ist, so muss er sich in einem Uhrschälchen vollständig verflüchtigen, und weder mit essigsaurer Barytlösung, noch mit Schwefelwasserstoffgas ein Präcipitat geben, sonst enthält er Blei oder Schwefelsäure.

Durchs Vermischen mit seinem dreifachen Gewichte höchstrectificirtem Weingeiste wird der officinelle Essigätherweingeist, Spiritus acetico-aethereus oder Liquor anodynus vegetabilis erhalten.

D. Salpeteräther. Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Aether nitrosus. Aether nitricus.

$C_4 H_5 O + NO_3$ oder $AeO + NO_3 = 75$.

Darstellung. Die beste Methode zur Darstellung des Salpeteräthers bleibt immer die zuerst von Black angegebene und von Berzelius nachher etwas abgeänderte. Man bringt in ein hohes Cylinderglas 9 Theile Weingeist von 0,83 sp. G., gibt hierauf mittelst eines Röhrentrichters, der sich in eine feine Spitze endigt, die man bis auf den Boden des Glases reichen lässt, vorsichtig 4 Theile Wasser hinzu und bringt sodann auf gleiche Weise unter das Wasser noch 8 Theile rauchende Salpetersäure, so dass sich im Glase drei Flüssigkeitsschichten befinden, worauf man den Cylinder in kaltes Wasser gestellt mit Blase verbunden, die mit einem Nadelstich versehen worden ist, mehrere Tage an einem kühlen Orte ruhig stehen lässt. Hier erfolgt nun allmälig die Bildung des Salpeteräthers innerhalb der Wasserschicht, in welcher Weingeist und Salpetersäure zusammen treffen, sich wechselseitig langsam zersetzen, dergestalt, dass zuletzt nur zwei Flüssigkeitsschichten im Glase angetroffen werden, von welchen die untere grösstentheils aus Wasser, Essigsäure und Aldehyd, die obere aber aus Salpeteräther besteht. Man sondert letzteren, schüttelt ihn mit etwas Kalkmilch, um die dabei befindliche freie Salpetersäure abzustumpfen, rectificirt ihn beim Abschluss von Luft, am besten in einem mit kohlensauren Gase gefüllten Apparate, und bringt ihn sogleich in kleine gut zu verschliessende Gläser.

Beim Zusammentreffen von Alkohol mit Salpetersäure werden beide Körper zersetzt und es entstehen Producte, die man noch nicht alle genau bestimmt hat, und die verschieden sind und in verschiedenen Quantitäten auftreten, je nachdem die Zersetzung mehr oder weniger stürmisch erfolgt. Die Hauptproducte sind Aethyloxyd aus dem Alkohol und salpetrige Säure aus der Salpetersäure, welche, sowie sie sich bilden, zusammen treten und salpetrigsaures Aethyloxyd oder Salpeteräther darstellen. Ausserdem aber entsteht durch anderweitige Zersetzung des Alkohols Aldehyd $= C_4 H_4 O_2$, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Aepfelsäure, und aus der sich zersetzenden Salpetersäure entwickelt sich Stickstoffoxydul- und Stickstoffoxydgas.

Eigenschaften. Der Salpeteräther besitzt eine blassgelbe Farbe, einen gewürzhaften, den Borsdorfer Aepfeln ähnlichen Geruch, einen ähnlichen, süsslichen, etwas brennenden Geschmack, ist höchst flüchtig, siedet schon bei 16,4° C., verdampft bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Kälteerzeugung und muss in kleinen Gläsern, gut verschlossen, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Sein spec. Gewicht beträgt bei + 4° C. 0,886. Er wird für sich nicht in der Arzneikunde angewendet, wohl aber in Verbindung mit Weingeist, als Salpeteräther-weingeist, Spiritus nitri dulcis.

E. Salpeterätherweingeist. Versüsster Salpetergeist.

Spiritus nitrico-aethereus. Spiritus nitri dulcis.

$$AeO + NO_5 + x \text{ Alkohol} + Aq.$$

Darstellung. Man unterwirft eine Mischung von 24 Theilen Weingeist von 80 p. C. mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. G. einer Destillation. Wenn etwa 20 Theile abdestillirt sind, so schüttelt man das Destillat mit gebranntem Kalk, damit die vorhandene Salpetersäure abgestumpft werde, sondert die Flüssigkeit vom Kalke, sobald sie das Lakmuspapier nicht mehr röthet, unterwirft sie einer nochmaligen Destillation und hebt sodann das erhaltene Destillat in kleinen, gut verschlossenen Gläsern auf.

Es erfolgt hier auf ähnliche Weise, wie beim Salpeteräther angeführt wurde, die Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd, auch wird Aldehyd erzeugt, allein die Zersetzung geht hier ruhig vor sich und der gebildete Salpeteräther bleibt mit dem Weingeiste, dessen kleinster Theil hier nur zersetzt worden ist, gemischt und stellt dann die officinelle Flüssigkeit dar.

Eigenschaften. Der Salpeterätherweingeist erscheint als eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, vom Geruch und Geschmacke des Salpeteräthers, nur in einem geringeren Grade. An der Luft absorbirt er rasch Sauerstoff und wird zersetzt, indem sich Salpetersäure und Essigsäure bildet, so dass er dann auch salpetersaures und essigsaures Aethyloxyd enthält. Sein spec. Gew. beträgt 0,840 bis 0,850.