II.

Pharmaceutisch-chemische Præparate.

ACETUM.

Synonyme. Acetum crudum s. commune s. A. Vini. *Vinaigre.* Essig.

§ 1. *Essigbildung.* Wird Weingeist mit vielem Wasser verdünnt und mit einem Zusatze eines sogenannten sauren Ferments unter den erforderlichen günstigen Umständen der Einwirkung der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° C ausgesetzt, so absorbirt er Sauerstoff und zerfällt in Essigsäure und Wasser. Bei Vermeidung allen Verlustes durch Verdunstung und Entstehung fremder Producte würden 58 wasserleerer Alcohol und 40 Sauerstoff liefern: $64\frac{1}{3}$ wasserleere Essigsäure und $33\frac{2}{3}$ Wasser, denn

$$\overset{\text{Weingeist}}{\overline{C^4H^{12}O^2}} + 4O = \overset{\text{Essigsäure}}{\overline{C^4H^6O^3}} + \overset{\text{Wasser.}}{\overline{3H^2O}}.$$

Die entstandene Essigsäure bildet mit dem schon vorhandenen und dem erst erzeugten Wasser den Essig, welcher demnach eine sehr verdünnte Essigsäure ist, vermengt mit etwas unverändertem Weingeist, einigen Nebenoxydationsproducten des Weingeist's, den Ueberresten des angewandten Ferments und den fremden salzigen Bestandtheilen des angewandten Wassers. — Als saures Ferment kann man entweder schon fertigen Essig, oder verschiedene stickstoffhaltige Substanzen benutzen, in welchen sich schon etwas Essigsäure gebildet hat; so z. B. Sauerteig, Weissbier, säuerliches Brot in Essig geweicht u. s. w.

§ 2. *Verschiedene Arten des Essigs.* Nicht blos künstliche Mischungen aus Weingeist, Wasser und Ferment erleiden die eben erwähnte Umwandlung in Essig, sondern jede andere Flüssigkeit, welche an und für sich die genannten Stoffe entweder schon fertig gebildet enthält, oder zu erzeugen fähig ist, wie z. B. jede gegohrne Flüssigkeit und jeder Zucker und Stärkemehl haltige Pflanzensaft, kann Essig liefern.

Man unterscheidet daher im gemeinen Leben, je nach der zur Essigerzeugung verbrauchten Substanz, verschiedene Arten von Essig, nämlich:

1) *Den ächten Weinessig.* Er wird aus Wein bereitet und enthält daher neben der Essigsäure alle übrigen Bestandtheile des Weines, welche der Umwandlung in Essigsäure nicht unterworfen sind, so namentlich noch eine andere Säure, die Weinsäure oder Weinsteinsäure, und ein eigenthümliches Aroma (Oenanthäther), von welchem der angenehme Geruch abhängig ist.

2) *Den künstlichen Weinessig,* richtiger Branntweinessig, welcher nach der im Eingang angegebenen Methode aus verdünntem Weingeist bereitet wird. Er besteht fast nur aus Essigsäure, Wasser und einer geringen Menge Essigäther; gewöhnlich wird er mittelst gebrannten Zuckers bräunlich gefärbt.

3) *Den Obst- und Cideressig.* Er wird aus dem gegohrnen Safte der Aepfel, dem Aepfelwein oder Cider, dargestellt, und enthält ausser der Essigsäure noch Aepfel- und Citronsäure, diejenigen Säuren, denen die Aepfel, so wie viele andere Früchte ihren säuerlichen Geschmack verdanken.

4. *Den Bier-, Malz- oder Getreideessig.* Er wird aus Getreide, d. h. aus einem gegohrnen Malzauszuge (Bier) bereitet, und enthält neben der Essigsäure noch fast alle Bestandtheile des Bieres, so phosphorsaure Salze, extractive Substanzen, Schleimzucker, Gummi.

In allen diesen Arten von Essig ist der den sauren Geschmack bewirkende Stoff ein- und derselbe, nämlich Essigsäure und nur in dem quantitativen Gehalt an letzterer, so wie in der Qualität und in der Quantität der ausserwesentlichen Bestandtheile finden Unterschiede statt. Die mehr oder weniger braune Farbe rührt entweder von aus den angewandten Materialien aufgenommenem Extractiv- oder Farbestoff her, oder sie wird künstlich durch geringen Zusatz von gebranntem Zucker hervorgebracht.

§ 3. *Bereitung.* Die Darstellung eines reinen zu allen pharmaceutischen Arbeiten tauglichen Essigs wird am zweckmässigsten folgendermaassen ausgeführt;

Man stellt in einem Lokale, welches entweder direct oder indirect zweckmässig erwärmt *) werden kann, ein eichenes Fass (oder nach Bedürfniss mehre), 5—6 Fuss hoch, oben $3\frac{1}{2}$, unten 3 Fuss weit, auf eine etwa 1 Fuss hohe Unterlage. 15 Zoll vom Boden des Fasses aufwärts befinden sich in der Peripherie eines horizontalen Kreises 16—24 runde Löcher von $\frac{1}{2}$—$\frac{2}{3}$ Zoll Durchmesser in gleicher Entfernung von einander; sie dienen zum Einströmen der atmosphärischen Luft und sind etwas schräg von oben nach unten eingebohrt, damit die an den Wandungen des Fasses herablaufende Flüssigkeit nicht ausfliessen könne. Zum Ablassen des Essigs ist ein Zoll über dem Boden ein hölzerner Hahn angebracht. 5 Zoll vom obern Rand ist im Innern ein Reif von Buchenholz eingelegt, welcher genau an die Fasswände anschliesst, und worauf ein Einlegeboden von Eichenholz ruht, der von den Fasswänden etwa $\frac{1}{2}$ Zoll absteht, welcher Zwischenraum mit Werg ausgestopft wird. Im Einlegeboden sind 4—500 Löcher von 1 Linie Durchmesser gebohrt, jedes etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll vom anderen entfernt, und in einem jeden derselben ist der etwa 6—8 Zoll lange obere Theil eines ausgekörnten Kornhalms eingezogen, so dass die Aehre herausragt und die Löcher nur lose ausgefüllt werden; sind die Halme sehr dünn, so kann man auch 2—3 auf einmal einziehen. Diese Halme haben zum Zwecke, das Zusammenfliessen der aufgegossenen Flüssigkeit unterhalb des Bodens, wenn letzterer sich auf irgend eine Weise krumm gezogen

*) Die Erwärmung geschieht am zweckmässigsten durch einen von aussen zu heitzenden liegenden Zugofen mit doppeltem Rauchkanal. Derselbe kann von Backsteinen aufgeführt und mit Falzplatten von Gusseisen bedeckt sein. Nur die Feuerungsstätte muss mit Ziegelplatten, welche auf Stäben von Stabeisen ruhen, überdeckt sein. Dieser Ofen kann zugleich als Digerir- und Abdampfofen für Salze, welche keine riechende und scharfe Dünste geben, dienen. Auch das Wasser zum Nachgiessen wird in irdenen Töpfen auf demselben warm gemacht.

haben sollte, zu verhindern. Sie können entbehrt werden, wenn man denselben Zweck durch Aufnageln (mit hölzernen Nägeln) von sich in rechtem Winkel durchkreuzenden quadratischen Stäben auf der unteren Fläche des Einlegebodens, wodurch diese Fläche in quadratische Felder getheilt wird, zu erreichen sucht.

Ausserdem werden noch in demselben Einlegeboden in Form eines Dreiecks 3 grössere Löcher von etwa 2 Zoll Durchmesser gebohrt, und in jedes derselben ein 3—4 Zoll langes Glasrohr (etwa von einem abgesprungenen Retortenhalse) eingepasst, so dass dieselben sowohl über als unter dem Einlegeboden hervorragen. Der Einlegeboden selbst muss eine vollkommen wagerechte Lage haben, ebenfalls um das Zusammenfliessen der durchsickernden Flüssigkeit auf der unteren Seite des Bodens zu verhindern; unterhalb desselben ist eine Oeffnung in das Fass gebohrt, durch welche ein Thermometer eingesetzt werden kann, um die Temperatur zu beobachten.

Der ganze Zwischenraum zwischen dem unteren Boden und dem Einlegeboden wird mit Buchenholzhobelspähnen angefüllt; das Fass (Essigbilder) selbst mit einem hölzernen Deckel, in dessen Mitte ein Loch für einen hölzernen Trichter eingebohrt ist, verschlossen, doch so, dass ein hinreichender offener Raum übrig bleibt, um der aus dem Fasse entweichenden, mehr- oder weniger entsauerstofften Luft als Ausgang zu dienen, und nun dessen Ansäuerung also ausgeführt.

Von 3 Eimern (180 Preuss. Quart) des reinsten und stärksten Essigs, welcher durch Zusatz von concentrirtem Essig so weit verstärkt worden, dass dessen Säuregehalt 14—15 Proc. beträgt; wird $\frac{1}{4}$ in irdenen Töpfen fast siedend heiss gemacht und durch den hölzernen Trichter in den Bilder gegossen, hierauf in ähnlicher Weise das 2te, 3te und 4te Viertel; der am Boden angesammelte Essig wird durch den Hahn abgelassen, erwärmt, wieder aufgegossen und diese Operation so lange wiederholt, bis, bei einer äusseren Temperatur zwischen 18—20° R., die Temperatur in dem Bilder 30° R. zeigt, was gewöhnlich am dritten Abend erreicht ist. Nun wird der Essigbilder bis zum Niveau des Hahns vom Essig entleert, die Stärke desselben geprüft (vgl. § 4) und, falls sie weniger als 10 Proc. betragen sollte, durch Zusatz von concentrirtem Essig bis auf diesen Punkt gebracht, hierauf Abends 7 Uhr 45 Quart von diesem Essig, nachdem er bis auf 40° R. erhitzt, in das Fass zurückgegeben, dann 15 andere Quart mit ebensoviel Wasser von 50° R. und $1\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80% Tr. gemischt, die Mischung ebenfalls aufgegossen und das Ganze bis zum andern Morgen früh 6 Uhr in Ruhe gelassen. Um diese Zeit werden aus dem Essigbilder 10 Quart Flüssigkeit abgelassen und wieder aufgegossen, und also alle Stunden bis Nachmittags 5 Uhr fortgefahren. Um diese Zeit wird zu den abgelassenen 10 Quarten $\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 Pr. zugesetzt, und ebenso um 6 und 7 Uhr. Nun verbleibt alles wieder in Ruhe bis zum nächsten Tage früh 6 Uhr, wo mit dem Ablassen und Wiederaufgiessen von Neuem begonnen und bis Abends 7 Uhr fortgefahren wird; um diese Zeit wird das Manöver des ersten Abends wiederholt, d. h. 15 Quart Essig abgelassen, mit eben soviel warmem Wasser gemischt, dazu $1\frac{1}{2}$ Q. Weingeist gesetzt und endlich das Ganze in den Bilder gegossen. Den nächsten oder

dritten Tag wird wie am ersten verfahren, am vierten endlich Abends 30 Quart fertigen Essig abgenommen, und nun der Cyclus von Neuem begonnen, so dass demnach ein Eimer des stärksten Essigs stets als Bestand im Bilder verbleibt und aus letzterem durch Aufwand von 30 Q. Wasser und 6 Quart Weingeist von 80% Tr. alle 4 Tage gegen 30 Q. Essig gewonnen werden.

Zum guten Fortgang der Operation ist es übrigens erforderlich, dass die Temperatur in dem Bilder früh Morgens beim Beginnen einer jeden täglichen Periode nie unter 28° R. sich befinde, der Gehalt des Essigs nicht unter 9 Proc. herabsinke, der Bilder einen reinen, stark und angenehm sauren Dunst aushauche und ein lebhaftes Zuströmen von atmosphärischer Luft in dasselbe stattfinde. Das erstere erkennt man mittelst des Thermometers, das zweite durch zeitweilige Prüfung, das dritte durch Hineinriechen in die Oeffnung, welche zum Einsetzen des Thermometers dient, das vierte endlich, indem man eine brennende Kerze an eine der untern Oeffnungen hält, wo dann bei gutem Luftzuge die Flamme in die Oeffnung gezogen wird.

Der nach dieser Methode gewonnene Essig ist farblos, von angenehmen Geruch und Geschmack enthält gegen 9 Proc. reine Essigsäure und ausserdem etwas unveränderten Weingeist, Aldehyd (§ 103) und Acetal (§ 103), ebenfalls zwei Oxydationsproducte des Weingeists, welche besonders bei unzureichendem Zuströmen von Sauerstoffgas entstehen, und deren Bildung beim Essigerzeugungsprozesse nicht selten so bedeutend wird, dass die Ausbeute an Essigsäure in gar keinem Verhältnisse zum Weingeistverbrauche steht. Die Anwesenheit dieser beiden Stoffe im Essig ist auch die Ursache, dass die durch Neutralisation des obigen farblosen Essigs gewonnene ebenfalls farblose Flüssigkeit beim Verdunsten sich so dunkel färbt. Neutralisirt man den Essig mit kohlensaurem Kalk (Kreide), filtrirt, lässt bis auf die Hälfte verdunsten und zersetzt nun mit kohlensaurem Kali, so erhält man eine fast ungefärbte Flüssigkeit, welche beim Verdunsten auch ein weit weniger gefärbtes Salz hinterlässt. Unterwirft man den frisch mit Kreide neutralisirten Essig vor dem Verdunsten der Destillation, so erhält man ein Destillat, welches durch freies Kali ebenfalls gebräunt wird. — Beim Lagern des Essigs in Fässern, welche nicht ganz damit angefüllt sind, geht das Aldehyd allmählig durch Absorption von Sauerstoff in Essigsäure über und der Essig wird stärker.

§ 4. *Prüfung.* Die gute Beschaffenheit eines Medicinalessigs bedingt

a) Klarheit, angenehmen Geruch und Geschmack;

b) einen Gehalt von mindestens $4\frac{1}{2}$ Proc. Essigsäure, was daran erkenntlich, dass 16 Theile davon hinreichen, um einen Theil wasserleeres (vollkommnen trokkenes) kohlensaures Kali zu neutralisiren. 100 Theile des letzteren bedürfen nämlich zur vollkommenen Neutralisation $74\frac{1}{4}$ wasserleere Essigsäure, folglich $74{,}25 : 100 = 4{,}5 : 60$.

Die Sättigung oder Neutralisation wird am besten folgendermaassen ausgeführt: man wägt oder misst in einem geraumigen Glase 2 Unzen von dem Essig ab, fügt von einer abgewogenen Menge in Wasser gelösten frisch geglühten kohlensauren Kalis (13 Theile davon auf 37 Theile Wasser) unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis ein mittelst des Glasstabes her-

ausgenommener Tropfen auf rothem Lakmuspapier eine bläuliche Färbung hervorzubringen anfängt, aber nicht mehr, und wägt hierauf, wieviel von der alkalischen Lösung verbraucht worden. — 50 Gran derselben entsprechen 1 Proc. reiner Essigsäure. Zur Neutralisation eines guten Medicinalessigs würden also 230 Gran von der Lösung (= 60 Gr. trocknem kohlensauren Kali) erforderlich sein. Hätte man nur 205 Gran verbraucht, so würde der Essig nur $\frac{205}{50}$ = 4,1 Proc. Essigsäure enthalten. Der Gebrauch von gelöstem Kali ist dem von trocknem vorzuziehen, weil eine solche Lösung in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden, während das trockne Salz schnell Feuchtigkeit anzieht und in Folge dessen unzuverlässig wird.

Noch schneller, bequemer und nicht minder genau erforscht man übrigens die Stärke irgend eines Essigs auch auf folgende Weise.

Man füllt die graduirte Messröhre (vgl. Th. II. Apparate) genau bis zum hundertsten Theilstrich mit dem zu prüfenden Essig und bestimmt auf einer guten Tarirwage die hierzu erforderte Gewichtsmenge in Granen, welche Bestimmung, wie sich von selbst versteht, nur ein für allemal zu geschehen braucht, da das spec. Gew. eines übrigens reinen Essigs keinen besonders wesentlichen Schwankungen unterworfen ist. Man misst andererseits 500 Grane oder 1 Volum von der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. Th. II. Reagentien) ab, färbt dieselbe durch einige Tropfen Lakmustinctur blau und setzt nun dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von dem zu prüfenden Essig zu, bis die blaue Farbe anfängt in Roth zu nüanciren, liest nun ab, wie viel Volumtheile zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden sind und verwandelt diese durch Multiplication mit $\frac{x}{100}$, wo x die Gewichtsmenge der abgemessenen 100 Volumtheile des Essigs in Granen bedeutet, in Gewichtstheile. In diesen müssen aber 30 Grane Essigsäure enthalten gewesen sein, denn diese entsprechen dem in 1 Vol. von der acidimetrischen Flüssigkeit enthaltenen Ammoniak. Angenommen also, die 100 Volumtheile Essig hätten 900 Gran gewogen, und man habe zur Neutralisation, der acidimetrischen Flüssigkeit 73 Volumtheile also $73 \times \frac{900}{100} = 657$ Grane verbraucht, so muss der procentische Gehalt des geprüften Essigs an reiner Säure sein

$$\frac{30 \times 100}{657} = 4{,}56$$

oder in runder Zahl $4\frac{1}{2}$ Procent.

c) Abwesenheit jeder freien Mineralsäure, als Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, was folgendermaassen erforscht werden kann:

Prüfung auf Schwefelsäure. Diese Prüfung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden: *α.* man verdünnt den Essig mit der zehnfachen Menge reinen Wasser und setzt dann aufgelösten salzsauren Baryt hinzu — eine Trübung, welche durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure nicht verschwindet, sondern sich zu einem Niederschlage sammelt, zeigt Schwefelsäure an.

Wollte man den Essig ohne vorherige Verdünnung mit Barytlösung prüfen, so würde in Folge des Gehalts eines jeden rohen Essigs an schwefelsauren Salzen und bei der Empfindlichkeit des genannten Reagens die beschriebene Reaction eintreten, ohne dass doch dieserhalb der Essig betrügerischer Weise verfälscht zu sein brauchte. Durch die Verdünnung wird bezweckt, dass die aus jener Ursache entstehende Reaction, wenn auch nicht ganz verhindert, doch mindestens sehr verzögert wird. Der Zusatz von etwas Salpetersäure zu der getrübten Flüssigkeit hat zur Absicht, die etwanige durch Gegenwart von weinsteinsauren und citronsauren Salzen in dem Essig verursachte Trübung durch Auflösung der gebildeten schwerlöslichen Barytsalze aufzuheben und so das Ergebniss der Reaction ausser allem Zweifel zu setzen.

β. Man lässt in einem Porcellanschälchen eine Portion des verdächtigen

Essigs bis auf etwa den achten Theil verdunsten, nimmt den Rückstand mit der 6fachen Menge starkem Weingeist auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit gleichviel destillirtem Wasser, lässt den Weingeist an einem mässig warmen Orte verdunsten und prüft nun den wässrigen Rückstand mit aufgelöstem salpetersauren Baryt — eine beim Zusatze von etwas freier Salpetersäure nicht verschwindende Trübung setzt die Gegenwart von freier Schwefelsäure ausser Zweifel, indem hier die in jedem Essige vorhandenen kleinen Mengen von schwefelsauren Salzen in die weingeistige Lösung nicht übergegangen sind. — Wünscht man die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure dem Gewichte nach annährend kennen zu lernen, so sammle man den gebildeten schwefelsauren Baryt auf einem Filter von feinem schwedischen Filtrirpapier, süsse ihn mit reinem Wasser aus, lässt trocken werden und glüht endlich das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Platintiegel auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Man wägt den Tiegel nach dem Erkalten und dividirt die Gewichtszunahme mit 2,375. Der Quotient entspricht dem Gehalte der dem Versuche unterworfenen Essigmenge an concentrirter Schwefelsäure. — *γ*. Man bedeckt ein Gefäss, worin Wasser siedet, mit einer weissen Untertasse, streicht etwas Zuckerlösung darauf, fügt nachdem diese eingetrocknet ist, einen Tropfen des zu prüfenden Essigs hinzu, und lässt bei derselben Temperatur verdunsten. Reiner Essig bewirkt keine Schwärzung; wenn sie aber erfolgt, so enthält der Essig freie Schwefelsäure. Diese von *Runge* angegebene Methode ist besonders in Haushaltungen leicht auszuführen. *δ*. Eine vierte Probe endlich, welche man dann anwenden kann, wenn es sich darum handelt, sehr geringe Mengen freier Schwefelsäure mit absoluter Gewissheit zu entdecken, ist folgende: man giesst in eine Porcellanschale etwa 1 Pfund des verdächtigen Essigs, lässt bis auf die Hälfte verdunsten und giesst den Rückstand vorsichtig in eine tubulirte Retorte von passender Grösse, deren Hals bis in die Wölbung der Vorlage reicht. Man destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Trockne, vermischt das Filtrat mit gleichviel reinem und guten Chlorwasser, lässt in einem Becherglase bis auf einen geringen Rückstand verdunsten und prüft nun diesen letztern mit aufgelöstem salzsauren Baryt — eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag kann unter solchen Verhältnissen nur entstehen, wenn der Essig Schwefelsäure enthielt, welche bei der Destillation bis zur Trockne durch die organischen Beimischungen des Essigs in schweflige Säure verwandelt wurde und als solche mit der Flüssigkeit überdestillirte. Durch das Chlorwasser wird die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt und Barytlösung giebt nun die erwähnte Reaction. Schwefelsaure Salze in dem Essige sind bei dieser Prüfung ohne Einfluss, da sie unverändert in dem trocknen Rückstande verbleiben.

Prüfung auf Salzsäure. α. Man verdünnt eine Probe des Essigs mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers und setzt zu der Mischung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd — eine weisse Trübung, welche beim Zusatze etwas freier Salpetersäure nicht verschwindet, sondern sich zu einem käsigen Niederschlage bildet, zeigt die Anwesenheit von Salzsäure an.

Die vorherige Verdünnung des Essigs mit Wasser hat zum Zwecke, die Reaction, welche die in keinem rohen Essige fehlenden salzsauren Salze jedenfalls veranlassen, unbedeutend zu machen, und so die Verwechselung derselben mit der durch freie Salzsäure hervorgebrachten zu verhindern. Denn die freie Salzsäure, wenn sie in betrügerischer Absicht dem Essige beigemischt ist, ist jedenfalls in solcher Menge vorhanden, dass sie auch nach solcher Verdünnung sehr bald die charakteristische Reaction, d. h. einen weissen, käsigen, in freier Salpetersäure unlöslichen Niederschlag veranlasst.

β. Wünscht man indess auch die kleinste Spur vorhandener freier Salzsäure unzweifelhaft zu ermitteln, so muss man in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung auf Schwefelsäure unter *δ* angegeben, eine Portion des auf die Hälfte verdunsteten Essigs der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen und das Destillat nun mit salpetersaurer Silberlösung prüfen — eine weisse, beim Zusatz von etwas freier Salpetersäure nicht verschwindende Trübung setzt die Anwesenheit von freier Salzsäure in dem Essige ausser allem Zweifel.

Prüfung auf Salpetersäure. *α.* Man färbt eine Portion des Essigs mit einigen Tropfen neutraler schwefelsaurer Indiglösung blau und erhitzt nun das Gemisch zum Kochen — bei vorhandener freier Salpetersäure verschwindet die blaue Farbe. — *β.* Man übergiesst auf einer weissen Untertasse einige weisse Federkielspähne mit etwas von dem zu prüfenden Essige, setzt die Tasse auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt die Flüssigkeit bei dieser Temperatur des siedenden Wassers eintrocknen — eine gelbe Färbung der Federkielspähne verräth die Anwesenheit der freien Salpetersäure. — *γ.* Man schüttet etwas fein geschlagenes Kupfer (Flittergold) in einen kleinen Kolben, welcher etwa 12 Unzen Wasser zu fassen vermag, giesst dann ½ Pfund des verdächtigen Essigs hinzu, verschliesst den Kolben mit einem gut schliessenden durchbohrten Propfen, worin der kurze Schenkel einer zweischenklichen Gasleitungsröhre befestigt ist, setzt den Kolben in ein Chlorcalciumbad, senkt den längeren Schenkel der Röhre bis auf den Boden eines engen Cylinders, welcher zur Hälfte mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gefüllt ist, bringt endlich den Inhalt des Kolbens zum Kochen und erhält ihn dabei ¼ Stunde hindurch: bei Anwesenheit von freier Salpetersäure entwickelt sich Stickoxydgas, welches von der Eisenoxydullösung absorbirt wird und dadurch eine dunkelbraune Färbung derselben veranlasst.

d. Abwesenheit jedes schädlichen Metalls: als Blei, Kupfer, Zink — Um den Essig auf die eben genannten metallischen Verunreinigungen zu prüfen, verfährt man am sichersten folgendermaassen: man leitet in 12 — 16 Unzen des verdächtigen Essigs, wozu man noch etwa ½ Unze reine officinelle Salzsäure zugesetzt, Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorherrschen des Geruchs und lässt das Gefäss, lose mit Papier bedeckt, an einem mässig warmen Orte 2 — 12 Stunden stehen, je nachdem sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein Niederschlag einstellt. Ist nach Verlauf von 12 Stunden kein Niederschlag entstanden, so war der geprüfte Essig sicherlich frei von allen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen, somit auch von Blei und Kupfer, und man hat nur noch auf Zink nach der unten angegebenen Weise zu prüfen. Ist dagegen früher oder später ein Niederschlag entstanden, so sammle man diesen in einem Filter, süsse den Inhalt mit reinem Wasser aus, durchsteche darauf das Filter und spühle den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein untergestelltes Kölbchen; man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst das überstehende Wasser, so viel als es angeht, ab, giesst dann etwas reine Salzsäure in das Kölbchen und lässt das Gemisch anhaltend sieden, bis fasst alle Flüssigkeit verdampft ist. Man giesst hierauf etwas Wasser in den Kolben; lässt abermals sieden, giesst endlich auf ein Filter, süsst letzteres gut mit etwas reinem Wasser aus, und prüft nun das Filtrat portionweise auf:

Kupfer durch Zusatz einiger Tropfen aufgelösten Kaliumeisencyanürs: wenn das genannte Metall vorhanden ist, so entsteht in der Probe eine röthliche Färbung und es lagert sich allmählich ein ähnlich gefärbter Niederschlag ab. Geschieht

dieses nicht, so war in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag kein Kupfer enthalten.

Blei durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure: bei Vorhandensein von Blei entsteht eine weisse Trübung und endlich ein weisser Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd); gegenfalls ist das genannte Metall nicht anwesend.

Um den Essig auf *Zink* zu prüfen muss man die mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängerte und von dem etwaigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bis auf die Hälfte verdunsten, sodann mit einem Ueberschuss von Aetzammoniak versetzen, abermals filtriren, wenn hierbei eine Trübung eingetreten, und die ammoniakalische Flüssigkeit von Neuem mit Schwefelwasserstoffgas anschwängern — bleibt die Flüssigkeit klar, so ist jedenfalls kein Zink vorhanden, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung, und ein ähnlicher flockiger Niederschlag (Schwefelzink) lagert sich ab. Die völlige Ueberzeugung, dass dieser Niederschlag Schwefelzink sei, erlangt man, wenn man denselben auf einem Filter sammelt, mit Wasser aussüsst, hierauf in Salzsäure löst, und diese Lösung mit kohlensaurem Natron niederschlägt. Man erhält einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen für sich allein vorübergehend gelb, und beim Erhitzen mit Kobaltsolution dauernd grün wird.

e. Abwesenheit aller falschen Schärfe durch zugemischte Abkochungen scharfer Pflanzenstoffe (spanischem Pfeffer, Bertramwurzel, Senf- oder Paradieskörner, Seidelbast, Galgant, Ingwer) verursacht, um einem schwachen Essig einen starken Geschmack zu verleihen und dadurch den geringen Säuregehalt zu verlarven. Um eine solche Verfälschung zu entdecken hat man nur nöthig, den Essig mit einem geringen Uebermaas von gebrannter Magnesia zu erwärmen und sodann zu filtriren. Kostet man nun das Filtrat, so wird man keinen sauren Geschmack mehr wahrnehmen, wohl aber den brennenden scharfen, welchen der Essig durch den Zusatz der genannten Pflanzenstoffe erhalten, wofern eine solche Verfälschung stattgefunden. — Noch eine andere, schneller auszuführende, obwohl mehr oberflächliche Probe besteht darin, dass man mittelst eines Glasstabes etwas guten Essig auf die obere, verdächtigen aber auf die untere Lippe bringt. Der gute Essig wird an der Luft eintrocknen, ohne Hinterlassung eines Geschmacks, während der Geschmack des verfälschten noch fortdauert, wenn schon der Essig völlig verdunstet ist.

ACETUM PLUMBICUM v. PLUMBUM ACETICUM.

ACIDUM ACETICUM.

$C^4H^6O^3$ oder $\frac{4}{9}\dot{\bar{A}}$ oder $\bar{A}$ = 637,92.

Synonyme. Acor aceticus, Acidum acetylicum. *Acide acétique.* Essigsäure.

§ 5. *Bildung und Zusammensetzung.* Die Essigsäure ist eine in der organischen Natur sehr verbreitete Säure, und wird im Essigbildungsprocesse durch Oxydation des Weingeistes auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes in grosser Menge künstlich erzeugt (§ 1.). Sie gehört zur Klasse der Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal, ist folglich eine organische Säure; das Radical selbst besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff und ist Acetyl genannt worden, sein Mg. entspricht der Formel C^4H^6, in der Essigsäure ist es mit 3 Mg. Sauerstoff verbunden, daher die Formel dieser letzteren $C^4H^6O^3$, das Symbol = $\bar{A}$, das Mg. = 637,92, und die procentische Zusammensetzung

gleich 47,54 Kohlenstoff, 5,82 Wasserstoff und 46,64 Sauerstoff. In solchem wasserleeren Zustande kann aber die Essigsäure nicht dargestellt werden, sondern die höchst concentrirte Säure, wie sie durch Destillation von trocknen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, enthält noch gegen 15 Proc. oder 1 Mg. Wasser $= \bar{A} + H^2O$ *), ist also Essigsäurehydrat, Acetas hydricus. — Das Acetyl ist bisjetzt noch nicht isolirt dargestellt worden, doch hat man noch einige Produkte kennen gelernt, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach als niedere Oxydationsstufen dieses Radikals betrachtet werden können und daher die Namen unteracetylige und acetylige Säure (§ 103.) erhalten haben.

Man unterscheidet in den Officinen

§ 6. *Acidum aceticum concentratissimum s. glaciale.*

[Acidum aceticum purum Ph. austr., Acetum acerrimum seu radicale s. glaciale (Eisessig). Acetas hydricus seu Hydras aceticus (Essigsäurehydrat) $= H^2O + \bar{A}$ oder $H^2O + C^4H^6O^3$].

Bereitung. 10 Theile fein zerriebenes und vollkommen entwässertes essigsaures Natron (man lässt 18 Theile krystallisirtes essigsaures Natron in einem eisernen Kessel über gelindem Feuer in seinem Krystallwasser zerfliessen, rührt mit einem eisernen Spatel fortdauernd um, bis alles wieder trocken geworden, ohne dabei das Feuer zu verstärken, lässt erkalten, pulvert das trockene Salz fein, und bringt es über Papier in Spahnsieben ausgebreitet in den Trockenofen; es wird nach vollkommener Austrocknung 10 Theile betragen) und 5 Theile grob gepulvertes vollkommen entwässertes Glaubersalz werden gut mit einander gemischt, und die Mischung in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits 20 Theile höchst concentrirte Schwefelsäure befinden, allmählig und vorsichtig durch den Tubus eingetragen. Die Retorte muss mindestens so geräumig sein, dass sie das Anderthalbfache von den darin zu behandelnden Substanzen zu fassen vermag, und mit dem Halse bis in den Bauch der ebenfalls tubulirten Vorlage reichen. Die Fugen werden mit einem Teige von Mandelkleie verstrichen und dann mit nasser

*) Als *Dumas* Essigsäurehydrat der Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlichte aussetzte, beobachtete derselbe neben anderen Produkten (Salzsäure, Oxalsäure) die Entstehung eines in Bezug auf seine Zusammensetzung sehr merkwürdigen Körpers. Dieser entspricht nämlich genau den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4Cl^6O^3 + H^2O$, d. h. es ist Essigsäurehydrat, worin der Wasserstoff des Acetyls durch entsprechende Aequivalente Chlor ersetzt ist. *Dumas* nennt diesen Körper demgemäss Chloressigsäure oder Chloracetylsäure, und die Verbindungen desselben mit Basen, welche unter Ausscheidung des Hydratwassers entstehen, chloressigsaure oder chloracetylsaure Salze. Derselbe hat Verbindungen der Chloressigsäure (welche im Hydratzustande bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch starr erscheint, schwachen Geruch und äzenden Geschmack besitzt, in wässeriger Lösung blaue Pflanzenfarben röthet, die Haut zerstört und Blasen ziehend wirkt) mit Ammoniak, Aethyl- und Methyloxyd, Kali und Silberoxyd dargestellt. — *Berzelius*, welcher eine solche Substitution des Wasserstoffs durch Chlor als mit ihrer verschiedenen elektrochemischen Natur unvereinbar, daher, als nicht richtig betrachtet, stellt eine von der vorhergehenden abweichende Ansicht von der chemischen Constitution der Chloressigsäure auf und erklärt dieselbe als eine Verbindung von Oxalsäure mit dem entsprechenden Chlorkohlenstoff also $= C^2Cl^6 + C^2O^3$. *Dumas* dagegen, derartige Substitutionen als fest begründet ansehend, bezeichnet die Erscheinung selbst im Allgemeinen mit dem Ausdrucke Metalepsie.

Blase verbunden. Der Tubus der Vorlage wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Bruchstück von einer Thermometerröhre gesteckt worden, um der sich ausdehnenden Luft einen Ausweg zu verschaffen. Nachdem Alles so vorgerichtet, wird die Retorte, worunter sich ungefähr ein Finger hoch Sand befindet, vollkommen mit Sand umgeben und bedeckt, indem man, um das Zurückfliessen des Sandes zu verhindern, den Rand der Kapelle durch einen Kranz von Lehm erhöht. Hierauf wird Feuer gegeben und damit so lange fortgefahren, als noch etwas Flüssiges übergeht, ohne jedoch die Erhitzung bis zum Schmelzen des Retorteninhalts zu steigern. Sollte das Destillat, welches etwas über 8 Theile betragen wird, durch schwefelige Säure verunreinigt sein, was man daran erkennt, dass es durch Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt wird, so muss es eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefässe mit etwas fein gepulvertem Braunstein digerirt und die klar abgegossene Flüssigkeit in die wohlgereinigte und gut ausgetrocknete Retorte, worin man bereits etwa ½ Pfund gepulvertes essigsaures Natron geschüttet, zurückgegeben und nach vorgelegter trockner Vorlage rectificirt werden.

Bequemer, besonders in grösserem Maassstabe, lässt sich die eben beschriebene Operation ausführen durch Anwendung eines kurzhalsigen Kolbens mit passendem Helm, dessen Röhre durch ein zweckmässig gebogenes Glasrohr verlängert wird, und geradezu durch einen durchbohrten Pfropfen in die zur Aufnahme der Säure bestimmte Flasche ausmündet.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch folgendes Schema darstellen:

Essigsaures Natron,		concentrirte Schwefelsäure,		doppelt schwefelsaures Natron,		Essigsäurehydrat.
$NaO\overline{A}$	+	$2H^2O\,SO^3$	=	$NaOH^2O\,2SO^3$	+	$H^2O\overline{A}$.

Das in diesem Schema nicht aufgenommene wasserleere Glaubersalz, welches dem essigsauren Natron zugemischt wird, hat zum Zwecke, das Eindringen der Schwefelsäure in das Salzpulver zu befördern und das Zusammenklumpen des Pulvers zu verhindern, und ebenso begünstigt auch der vorgeschriebene Ueberschuss an Schwefelsäure den Fortgang der Operation sehr. Man kann anstatt des Glaubersalzes auch klein krystallisirtes schwefelsaures Kali anwenden, nur besteht dann der Rückstand aus einem Gemenge von saurem schwefelsauren Kali und saurem schwefelsauren Natron.

Wenn man nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe den Radicalessig durch Destillation eines Gemenges aus 2 Theilen trocknem sauren schwefelsauren Kali und 1 Theile trocknem essigsauren Natron bereitet, ist es nothwendig, die Materialien möglichst fein gepülvert, und innig gemischt anzuwenden, um das Brenzlichwerden zn verhüten; im Uebrigen wird die Destillation und ebenso auch die Rectification ganz in ähnlicher Weise ausgeführt. Der Vorgang ist

$$NaO\overline{A} + KOHO^2\,2SO^3 = NaOSO^3 + KOSO^3 + H^2O\overline{A}.$$

Die Vorschrift schreibt etwas mehr saures schwefelsaures Kali, als diesem Schema entspricht, vor, was aber nur zur Erleichterung der Operation beiträgt. — Bei der Rectification über etwas trockenem essigsauren Natron wird der etwaige Salzsäuregehalt, aus dem vielleicht salzsäurehaltigen essigsauren Natron herrührend, entfernt. Sollte übri-

gens das Destillat, in Folge nicht sorgfältiger Austrocknung der Materialien, sich nicht hinreichend concentrirt zeigen, so lässt sich dieser Uebelstand dadurch verbessern, dass man es von Neuem in eine kleine wohl gereinigte und ausgetrocknete Retorte giesst, und bei mässigem Feuer etwa $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{8}$ abdestillirt; der Rückstand wird nun möglichst entwässert, das Ueberdestillirte dagegen um so wasserreicher sein.

Der Rückstand von der ersten Destillation aus saurem schwefelsaurem Natron bestehend, wird mit der doppelten Menge Wassers übergossen, durch Erwärmung aufgelöst, und die Lösung in ein glasirtes irdenes Gefäss gegossen, wo dann beim Erkalten Glaubersalz anschiesst, welches nach Abguss der sauren Mutterlauge durch Umkrystallisation, nach Abstumpfung der noch anhängenden freien Säure mit kohlensaurem Natron, vollends gereinigt werden kann. Die oben erwähnte saure Mutterlauge kann gesammelt und bei hinlänglichem Vorrathe an Landwirthe zum Düngen der Felder abgelassen, oder auch zum Auflösen von Zink und Eisen Behufs der Bereitung von Oxyd benutzt werden. -- Der Rückstand, der bei Befolgung der von der östreichischen Pharmacopoe gegebenen Vorschrift gewonnen wird, kann durch Behandlung mit 3 Theilen kaltem Wasser in aufgelöst werdendes Glaubersalz und ungelöst zurückbleibendes schwefelsaures Kali getrennt werden.

Eigenschaften. Die concentrirte Essigsäure ist eine bei mittler Temperatur farblose, entzündliche Flüssigkeit von sehr scharfem sauren Geruch und Geschmack, besitzt bei $+15^0$ ein spec. Gewicht $=1,057$, siedet bei $+120^0$ und erstarrt bei $+14^0$ in grossen blättrigen Krystallen, daher der Name Eisessig. Sie wird nur als Riechmittel und äusserlich als Reizmittel angewandt, so wie auch wegen ihrer Fähigkeit sich mit reinen ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischen zu lassen, zur Bereitung von Acidum aceticum aromaticum. Sie enthält nahe 15 Proc. chemisch gebundenes Wasser, welches ohne Zersetzung der Säure daraus nicht entfernt werden kann, es sei denn, dass man es durch irgend eine fixe Base ersetzt, wodurch man aber ein essigsaures Salz erhält.

§ 7. *Acidum aceticum plus minusve concentratum.* In vielen Dispensatorien ist die concentrirte Essigsäure entweder nicht aufgenommen, oder es sind ausserdem noch mehre Arten von grösserem Wassergehalt unter verschiedenen Namen vorgeschrieben, nämlich:

Acidum aceticum Ph. bor. In der Preussischen Pharmacopöe ist der Eisessig nicht aufgenommen, das Acidum aceticum Ph. Bor. ist minder concentrirt, besitzt dasselbe spec. Gewicht, wie der Eisessig, enthält aber über 62 Proc. Wasser, liefert kein homogenes Acidum aceticum aromaticum, da es wegen seines grossen Wassergehalts nur geringe Mengen von ätherischen Oelen aufzulösen vermag, und riecht auch weit schwächer.

Bereitung. Man giesst in einen kurzhalsigen Destillirkolben von passender Grösse eine erkaltete Mischung aus 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser, schüttet dann allmählig 15 Theile krystallisirtes essigsaures Natron hinzu, lutirt einen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine passende möglichst grosse Vorlage, am besten in einen Schwefelsäureballon ausmündet, umgiebt den Kolben bis an den Hals mit Sand und destillirt bei mässigem Feuer so lange, als sich noch Dämpfe in dem Helm condensiren. Das Destillat beträgt gegen 14 Theile und bedarf selten einer Rectification; nur wenn das angewandte essigsaure Natron kochsalzhaltig war, ist das Destillat ebenfalls salzsäurehaltig. Es muss in diesem Falle über etwas essigsaurem

Natron rectificirt werden. — Im Grossen wendet man am zweckmässigsten gusseiserne Gefässe an und zwar entweder liegende Cylinder, wie sie zur Destillation der Salpetersäure angewandt werden, oder blasenförmige Gefässe, die mit irdenen Helmen versehen werden. Das essigsaure Natron wird, wenn liegende Cylinder angewandt werden, zur Hälfte trocken, und die Säure unverdünnt angewandt, damit die Masse nicht zu dünnflüssig werde; nämlich auf $6\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Säure 9 Theile krystallisirtes und 5 Theile trocknes Salz. Das Destillat wird zur Entfernung der schwefeligen Säure mit einer Auflösung von essigsaurem Blei ausgefällt, klar abgegossen und aus Glasretorten mit vorgelegten irdenen Schwefelsäureballons ohne Lutirung rectificirt. Die gewonnene reine Säure kann nun mit destillirtem Wasser beliebig verdünnt werden.

Acidum aceticum concentratum s. *Acetum destillatum concentratum Phr. Austr.* Dieses Präparat besitzt ein spec. Gewicht von 1,030 und ist fast nur halb so stark, als das vorhergehende. Es kann in ähnlicher Weise bereitet und dann durch Zusatz von Wasser bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gewichte gebracht werden.

Acetum concentratum Ph. Bor. (Acidum aceticum dilutum s. tenue, Spiritus Aceti dilutus, Acetum per frigus concentratum). Man bereitete ehemals den concentrirten Essig, indem man guten Essig einer starken Frostkälte aussetzte; hierbei verwandelte sich ein grosser Theil des Wassers in Eis und der Essig concentrirte sich in dem Maasse. Zuletzt wurde der nicht weiter erstarrende Theil rectificirt.

Gegenwärtig bereitet man den concentrirten Essig am zweckmässigsten durch Verdünnen der nach der oben angegebenen Vorschrift bereiteten Essigsäure mit soviel Wasser, als zur Erzielung des vorgeschriebenen spec. Gewichts erforderlich ist.

Der concentrirte Essig der Preuss Pharmacopöe soll ein spec. Gewicht zwischen 1,035 und 1,045 besitzen, enthält demzufolge 80 und 75 Proc. Wasser und erfordert 0,33 bis 0,40 trocknes kohlensaures Kali zur Neutralisation, ist demnach schwächer als Acid. aceticum Ph. Bor. aber stärker als Acid. acetic. conc. Ph. austr.

Acetum destillatum (Acidum aceticum dilut. Ph. Austr.) eine noch schwächere Essigsäure, welche man durch fractionirte*) Destillation von rohem Essig aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von Glas oder Porcellan erhält. Es ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von schwachsaurem Geruch und Geschmack, deren Säuregehalt geringer ist, als der des rohen Essigs, woraus sie dargestellt worden, weil bei der Destillation, wegen des höheren Siedepunkts der Essigsäure, eine wässrigere Flüssigkeit zuerst übergeht, und die Säure in der Blase sich concentrirt. Der Säuregehalt des destillirten Essigs muss mindestens so viel betragen, dass 24 Theile davon hinreichen 1 Theil trocknes kohlensaures Kali zu neutralisiren, was ungefähr $3\frac{1}{2}$ Proc. Säure und einem spec. Gewichte = 1,005 = 1,006 bei 15° entspricht.

*) D. h. der zuerst übergehende Antheil des Destillats, welcher die flüchtigeren, ätherisch-geistigen Gemengtheile des Essigs enthält, wird für sich aufgefangen, und nur das Nachfolgende als Acetum destillatum aufbewahrt.

§ 8. *Erkennung und Prüfung der Essigsäure.* Man erkennt die Essigsäure durch den Geruch und daran, dass sie nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali, beim Zutröpfeln von Eisenchloridlösung (Lig. Ferri muriatici oxydati), welche fast bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, eine, je nach der Concentration der Säure, mehr oder minder dunkele braunrothe Farbe erhält. Von der sich ähnlich verhaltenden Ameisensäure unterscheidet sich die Essigsäure wesentlich dadurch dass sie beim Erhitzen mit salpetersaurer Silber- oder Quecksilberlösung keine Reduction dieser Metalle veranlasst, wie dieses mit der Ameisensäure der Fall ist (§ 27.). Die gute Beschaffenheit giebt sich kund

a. durch die der Beschreibung nachkommenden physischen Eigenschaften und, respectiven Sättigungscapacität für kohlensaures Kali, am besten die in § 4. beschriebene Lösung desselben. Am schnellsten erforscht man übrigens den Essigsäuregehalt irgend einer Essigsäure*) mit Hilfe der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. Th. II. Reagentien), indem man zu einem Volum derselben so lange von einer abgewogenen Portion der Säure zusetzt, bis die blaue Farbe in Roth nüancirt, dann die hierzu erforderlich gewesene Gewichtsmenge der Säure bestimmt und dafür 30 Gr. reinen Säuregehalt in Rechnung bringt. Der procentische Säuregehalt ergiebt sich dann durch folgende Rechnung, worin x die zur Neutralisation der Probeflüssigkeit verbrauchte Säuremenge bezeichnet:

$$\frac{30 \times 100}{x}$$

b. durch Ungetrübtbleiben beim Zutröpfeln von aufgelöstem salpetersauren Silber**) und salzsaurem Baryt, letzteres sowohl vor, als nach dem Zusatze von Chlorwasser. Eine erst nach dem Zusatze von Chlorwasser erfolgende Trübung verräth schwefelige Säure. (Vgl. Th. II. Reagentien).

c. Durch Abwesenheit von Salpetersäure, was man mittelst nachstehender Probe erkennt. Man giesst etwas concentrirte reine Schwefelsäure auf ein Uhrglas, mischt dazu einige Tropfen des zu prüfenden Essigs, und dann einige Tropfen von einer concentrirten Eisenvitriollösung bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht alsbald eine rothe Färbung, gegenfalls bleibt die Mischung ungefärbt. Ebenso sind auch die Indig- und Federprobe (§ 4.) hier sehr zweckmässig anwendbar.

d. Durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum Schwefelwasserstoffwasser — eine dunkle Färbung würde eine Verunreinigung durch Metalle, eine weisse, eine Verunreinigung durch schweflige Säure verrathen, insofern sich diese letztere nämlich mit dem Schwefelwasserstoff wechselseitig in Wasser und niederfallenden Schwefel zersetzt.

§ 9. *Essigsaure Salze.* Die Essigsäure bildet mit den Basen neutrale, mit manchen auch basische Salze (Sales acetici, Acetates); in den

*) Der geringe Einfluss, welchen ein merklich abweichender Wassergehalt auf das spec. Gew. der Essigsäure ausübt, und andererseits das eigenthümliche Verhalten der Essigsäure zum Wasser machen es nämlich unmöglich, aus dem spec. Gew. derselben ihre relative Stärke zu erkennen. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass, wenn höchst concentrirte Essigsäure allmählig mit Wasser verdünnt wird, das spec. Gew. bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, so dass wie schon oben erwähnt (§ 7.), Essigsäure von 14 Proc. und von 62 Proc. Wassergehalt dasselbe spec. Gew besitzen. Ein noch weiterer Zusatz von Wasser hat nur noch eine weitere Verminderung des spec. Gew. zur Folge.

**) In einem concentrirten Essig, welcher mit Anwendung einer salpetersäurereichen Schwefelsäure bereitet war, fand ich eine merkliche Menge Blausäure vor.

ersteren beträgt der Sauerstoff der Säure stets das Dreifache vom Sauerstoff der Base, in den letzteren beträgt er entweder das anderthalbfache, oder ebensoviel oder endlich halbsoviel. Die neutralen essigsauren Salze sind mehr oder weniger leicht in Wasser und meistens auch in Weingeist löslich; durch Mineralsäuren und ebenso auch durch nichtflüchtige Pflanzensäuren werden sie unter Austreibung der Essigsäure zersetzt; in starker Hitze werden sie zerstört. Werden die essigsauren Salze mit alkalischer Basis der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt die darin enthaltene Essigsäure in Kohlensäure, welche mit der Base verbunden zurück bleibt, und in eine überdestillirende neutrale, ätherische Flüssigkeit, welche man Essiggeist, Essigalcohol, Aceton genannt hat, und deren Mischungsverhältniss der Formel C^3H^6O entspricht. Sie ist gewöhnlich mit mehr oder weniger brenzlichem Oele verunreinigt, dessen Ursprung auf ihrer eignen Zersetzung bei der mehr oder weniger hohen Temperatur beruht. Die essigsauren Salze, welche ein Schwermetall als Grundlage haben, geben unter denselben Umständen ein Gemenge von Essigsäure, Kohlensäure und Essiggeist, während entweder Metalloxyd oder regulinisches Metall zurückbleibt. — Man erkennt die essigsauren Salze überdem leicht daran, dass sie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure den eigenthümlichen, stechend sauren Geruch der Essigsäure entwickeln und in aufgelöstem Zustande eine bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung eines Eisenoxydsalzes roth färben. Man darf übrigens nicht ausser Acht lassen, dass dieses letztere ausser den essigsauren Salzen, noch den in Wasser löslichen Jodmetallen und Schwefelcyanmetallen, den ameisensauren und mekonsauren Salzen zukommt.

ACIDUM BENZOICUM.

$C^{14}H^{10}O^3$ oder BzO oder Bz. = 1414,08.

Synonyme. Acidum benzoylicum, Flores Benzoës s. benzoini, Sal acidum v. essentiale Benzoës. *Acide benzoique.* Benzoesäure, Benzoylsäure, Benzoeblumen.

§. 10. *Vorkommen* und *Bereitung.* Diese organische Säure, deren säuerndes Element Sauerstoff, das gesäuerte aber ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetztes Radical (§. 141.) ist, kommt in mehren vegetabilischen Produkten, besonders in den sogenannten natürlichen Balsamen, in grösster Menge aber im Benzoeharz fertig gebildet vor, tritt aber auch öfters als Entmischungsprodukt organischer Körper auf, so bei der Einwirkung der Luft auf ätherisches Mandelöl, bei der Zersetzung der Hippursäure, der Zimmtsäure und des Amygdalins durch oxydirende Substanzen u. s. w. Aus dem Benzoeharz kann sie sowohl auf troknem als auch auf nassem Wege isolirt dargestellt werden. Die auf trocknem Wege durch Sublimation gewonnene Säure unterscheidet sich von der auf nassem Wege mittelst Weingeist ausgezogenen durch einen bedeutend grösseren Gehalt an empyreumatischem Oel, ist daher von stärkerem Geruch und mehr gefärbt. In einigen Dispensatorien, wie unter anderen in der Pharm. slesvico-holsatica, sind beide Praeparate aufgenommen.

a. auf trocknem Wege. Grobgepülvertes Benzoëharz wird für sich,

oder mit seinem gleichen Gewicht Sand gemengt, in einem runden Topf von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht sehr hoch sind, ausgebreitet. Ueber die Oeffnung desselben wird ein Blatt lockeres Fliesspapier ausgespannt, die Ränder mit Kleister festgeklebt und nun ein aus dickem Papier geklebter Hut darüber gestellt, der an dem Rande des Topfes mit Bindfaden sorgfältig festgebunden ist. Der Topf wird nun auf Sand gestellt, der auf eine Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. Die Dämpfe der sublimirenden Benzoësäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers und lagern sich in Krystallen in dem Hute an. Das über die Oeffnung des Topfes gespannte Papier verhindert das Zurückfallen der aufsublimirten Säure *(Mohr.)*.

b. auf nassem Wege. Man löst gröblich gepulvertes Benzoëharz in drei Theilen Alcohol von 75 Proc., filtrirt die Lösung, wäscht den Rückstand noch mit einem Theile desselben Alcohols aus, versetzt die vermischten Flüssigkeiten unter fortwährendem Umrühren mit kohlensaurem Natron, welches man in 8 Theilen Wasser aufgelöst und dazu noch zwei Theile Alkohol zugesetzt hat, bis zur gelinden alkalischen Reaction, giesst das Ganze in eine Destillirblase und zieht den Weingeist ab, man trennt hierauf die Lösung des benzoësauren Natrons vom abgeschiedenen Harze, wäscht letzteres noch mit etwas heissem Wasser aus, sättiget die Flüssigkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure, lässt das hierdurch abgeschiedene Harz absetzen und giesst oder filtrirt ab. Man dampft die Flüssigkeit so weit ab, dass die Menge derselben der des angewandten Harzes gleichkommt, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure bis zum geringen Ueberschuss, sammelt die ausgeschiedene Säure auf Leinwand, wäscht mit kaltem Wasser aus, presst und trocknet. Die getrocknete Säure wird in einem gläsernen Kolben mit kurzem aber weiten Halse, worüber man einen Papierhut angebunden hat, aus dem Sandbade sublimirt. Man erhält 16—18 Proc. Säure von angenehmen Benzoëgeruch, je nach der Güte des angewandten Harzes; das ausgeschiedene Harz kann noch zweckmässig zu Räucherwerken benutzt werden.

§ 11. *Eigenschaften.* Die officinelle Benzoësäure erscheint in weissen, oder wenig gelblich gefärbten, voluminösen, schuppen- oder nadelförmigen Krystallen, besitzt von den noch anhängenden öligen Theilen einen angenehmen Geruch nach Benzoë und einen süsslich-scharfen, brennenden Geschmack. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur in freier Luft unveränderlich, beim Erhitzen verflüchtigt sie sich bis auf eine geringe Spur Kohle vollständig in stark riechenden, zum Husten reizenden Dämpfen. Sie wird von 200 Theilen kaltem, 30 Theilen kochendem Wasser und 2 Theilen Weingeist aufgelöst, durch Kochen mit Salpetersäure wird sie unter Assimilation von Salpetersäurebestandtheilen in eine neue Säure verwandelt, welche in ihrem chemischen Verhalten so grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Benzoësäure darbietet, dass sie früher für unveränderte Benzoësäure gehalten wurde. *Mulder,* welcher zuerst ihre Verschiedenheit nachwies, hat sie Nitrobenzoësäure genannt. Durch Chlor wird die Benzoësäure nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie aufgelöst, beim Verdünnen mit Wasser aber unverändert abgeschieden. Mit wasserleerer

Schwefelsäure bildet sie eine eigenthümliche Doppelsäure, welche mit Baryt und Bleioxyd in Wasser lösliche Salze giebt. Die wasserleere Säure enthält in 100 Theilen 74,70 Kohlenstoff, 4,35 Wasserstoff und 20,95 Sauerstoff, ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^{14} H^{10} O^3$; die krystallisirte Säure enthält 1 Mg. oder 8 Proc. Wasser chemisch gebunden und ist demnach $H^2O\ B^3 = 1526,56$.

§ 12. *Erkennung* und *Prüfung*. Man erkennt die Benzoësäure leicht am Benzoëgeruche, welcher wohl einer absolut reinen, aber nicht einer zum arzneilichen Gebrauche bestimmten Säure ganz abgehen darf. Von der Bernsteinsäure unterscheidet sie sich besonders durch die Krystallform, das drittehalbmal grössere Mischungsgewicht, die viel geringere Löslichkeit in Wasser und die Löslichkeit in heissem Terpenthinöl, aus welcher Lösung sie sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder abscheidet. — Die Reinheit giebt sich kund

a. durch das der oben gegebenen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe und vollständige Auflöslichkeit in 3—4 Theilen kalten Weingeist's — ein Rückstand in dem einen oder dem andern Falle verräth beigemischte anorganische Substanzen.

c. Durch Nichterscheinen von Ammoniakdämpfen weder beim Uebergiessen mit Aetzkalilauge, noch beim Erhitzen mit 3 bis 4 Theilen ungelöschten Kalks in einer Glasröhre über der Weingeistlampe. Das Gegentheil würde im ersten Falle beigemischte Ammoniaksalze, im letzteren eine Verunreinigung mit Harnbenzoësäure (Hippursäure), welche aus dem Harn grasfressender Thiere, besonders der Pferde (daher der Name) gewonnen wird und früher für identisch mit der Benzoësäure gehalten wurde, bezeugen.*)

§ 13. *Benzoësäure Salze.* In Verbindung mit Basen erzeugt die Benzoësäure die benzoësauren Salze (Sales benzoici, Benzoates), wovon keines in der Heilkunde Anwendung findet, nur das benzoësaure Ammonium ist in flüssiger Form unter dem Namen Liquor Ammonii benzoici als Heilmittel von *Harless* in Vorschlag gebracht worden. Uebrigens dürfte wohl bei ärztlicher Anwendung der Benzoësäure ihre Wirkung einige Modification erleiden, wenn sie gleichzeitig mit basischen Körpern, wie Magnesia, Zinkoxyd, verordnet wird. — Die Verbindungen, welche die Benzoësäure mit den Basen eingeht, sind üb-

*) Neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass genossene Benzoësäure zum grössten Theile sich im Harn wieder findet, aber nicht als Benzoësäure, sondern als Hippursäure, und es ist somit die Benzoësäure im lebenden Organismus eine innige Verbindung mit einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Substanz eingegangen, ohne dadurch eine Verminderung ihrer neutralisirenden Fähigkeit erlitten zu haben. Die Hippursäure ist $C^{14} H^{10} O^3 + C^4 H^6 N^2 O^2$. Lässt man chemische Agentien darauf einwirken, welche die stickstoffhaltige Substanz zersetzen (z. B. Braunstein und Schwefelsäure), so wird die Benzoësäure mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder rein abgeschieden. Ob die Hippursäure im Harn der Herbivoren einen ähnlichen Ursprung habe, d. h. von dem Benzoësäuregehalt einiger Futterarten abstamme, lässt sich bis dahin weder verneinen noch bejahen. Ihr Vorkommen im Harne kleiner Kinder und zuweilen auch im diabetischen Harn, ohne vorherigen Genuss benzoësäurehaltiger Mittel beweisst mindestens, dass sie sich auch ohne Dazwischenkunft von fertig gebildeter Benzoësäure erzeugen könne. Merkwürdig ist übrigens die Beobachtung, dass der Harn solcher Pferde, welche nicht angestrengt arbeiten, gewöhnlich Hippursäure enthalte, der Harn der Ackerpferde dagegen meistens nur Benzoësäure liefert.

rigens meistens in Wasser löslicher, als die reine Säure selbst; am unlöslichsten ist das benzoësaure Eisenoxyd. Die benzoësauren Alkalien sind auch im Weingeist löslich. In der Hitze werden sie zerstört, die mit alkalischer Basis hinterlassen kohlensaure Verbindungen und liefern ausserdem eigenthümliche Entmischungsproducte. Unterwirft man z. B. Benzoësäure mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat der trocknen Destillation, so zerfällt sie gänzlich in Kohlensäure, welche mit dem Kalk in Verbindung bleibt, und eine ätherisch-ölige überdestillirende Flüssigkeit, Benzol oder auch Benzin genannt, aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, und merkwürdig durch eine Reihe interessanter Verbindungen, zu deren Entstehung sie unter Einwirkung gewisser chemischer Agentien Anlass giebt, und deren Kenntniss wir besonders *Mitscherlich* verdanken.

ACIDUM BORICUM S. BORACICUM

$BO^3 = 436{,}20.$

Synonyme. Sal sedativum Hombergi, Sal volatile Vitrioli narcoticum. *Acide borique s. boracique.* Bor- oder Boraxsäure.

§ 14. *Vorkommen und Bereitung.* Die Boraxsäure aus Sauerstoff und Bor bestehend, ist nur im Mineralreich heimisch, und zwar kommt sie sowohl frei in einigen vulkanischen Seen Oberitaliens vor, als auch an Basen gebunden, so mit Natron im Tinkal oder rohen Borax, mit Kalk im Datolith und Botryolith, Verbindungen von borsaurem Kalk mit kieselsaurem Kalk, aber mit abweichendem Wassergehalt, ferner mit Talkerde im Boracit. Sie wird gegenwärtig nur noch selten als Heilmittel angewandt, und zu diesem Behufe aus dem Borax (borsaurem Natron) mittelst Schwefelsäure abgeschieden. Zu diesem Behufe löst man $15\frac{1}{2}$ Theil Borax in der dreifachen Menge heissen Wassers, setzt zu der heissen Auflösung behutsam und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 4 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt das Ganze vollständig erkalten. Man sammelt die herauskrystallisirte Säure auf ein Seihetuch, presst aus, zertheilt sie von Neuem in destillirtem Wasser und presst dann abermals aus. Die also gewaschene Säure löst man nun in 5 Theilen siedendem reinen Wasser, fügt dazu aufgelösten salpetersauren Baryt so lange, als noch eine Trübung stattfindet, filtrirt heiss, lässt erkalten, sammelt die Krystalle auf einem Seihetuche, lässt gut abtropfen und trocknet sie endlich zwischen Fliesspapier; die sämmtlichen Mutterlaugen können zur Trockne abgedampft, der Salzrückstand dann zu Pulver zerrieben und mit Weingeist ausgezogen werden. Der Vorgang bei der obigen Zersetzung ist folgender;

$$\underbrace{NaO\ 2BO^2 + 10HO^2}_{\text{kryst. Borax}} + \underbrace{H^2O\ SO^3}_{\text{concent. Schwefels.}} = \underbrace{NaO\ SO^3\ 10H^2O}_{\text{Glaubersalz}} + \underbrace{2(BO^3\ 3H^2O)}_{\text{kryst. Borsäure}}.$$

Durch den salpetersauren Baryt wird die letzte Spur anhängender Schwefelsäure, welche sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen lässt, in Form von schwefelsaurem Baryt niedergeschlagen. Die Salpetersäure bleibt in der Mutterlauge.

§ 15. *Eigenschaften.* Die Boraxsäure krystallisirt in weissen, fettglänzenden Schuppen, ist geruch- und fast geschmacklos, in 20 Th. kaltem, 4 Theilen heissem Wasser und in 5 Theilen Alcohol löslich; die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, besitzt aber auch gleichzeitig die Eigenthümlichkeit, ähnlich den Alcalien, Curcumapapier zu bräunen, erleidet sonst durch kein Reagens eine Fällung. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich gleichzeitig mit den Wasserdämpfen viel Säure, welche sich in Gestalt von äusserst zarten, mit Regenbogenfarben spielenden Schuppen auf die umgebenden kalten Körper ablagert. Die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Farbe, was für die Borsäure sehr characteristisch ist.

Die wasserleere Säure besteht in 100 Theilen aus 31,19 Bor, und 68,81 Sauerstoff; ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel BO^3; die krystallisirte Säure enthält 3 Mg. oder 43,63 Proc. Wasser, wovon die Hälfte bei + 100° entweicht, die andere Hälfte aber erst durch Glühen entfernt werden kann; sie schmilzt dann zu einem wasserhellen Glase, ohne sich zu verflüchtigen. — Sie wirkt weder ätzend noch giftig.

§ 16. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Borsäure leicht am äusseren Ansehen, der Auflöslichkeit in Weingeist und der grünen Flamme der brennenden Auflösung. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich

a. aus den der oben gegebenen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften.

b. aus der vollständigen Löslichkeit in 5 bis 6 Theilen Alkohols, und

c. aus dem Ungetrübtbleiben der wässrigen Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser, mit Silber- und Barytsolution.

§ 17. *Borsaure Salze.* In Vereinigung mit Basen bildet die Borsäure die borsauren Salze (Sales borici, Borates), welche fast ohne Ausnahme mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind, und auf nassem Wege durch die meisten Säuren zerlegt werden, während auf trocknem Wege, wegen der Feuerbeständigkeit der Borsäure, das Gegentheil stattfindet. — Die neutralen borsauren Salze, von denen nur das Natronsalz unter dem Namen Borax officinell ist, sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoffgehalt der Säure das dreifache vom Sauerstoffgehalt der Base beträgt; die Salze mit alkalischer Basis reagiren alkalisch, und können im Allgemeinen daran erkannt werden, dass Schwefelsäure aus ihrer concentrirten Lösung die Säure in Gestalt krystallinischer Schuppen niederschlägt, und ausserdem, dass sie die Flamme des Alkohols grün färben, wenn sie in trocknem Zustande mit Schwefelsäure, darauf mit Alkohol übergossen werden, und letzterer unter Umrühren des Gemisches entzündet wird.

ACIDUM CARBONICUM.

$CO^2 = 275,12.$

Synonyme: Acidum aëreum s. cretaceum, Aër fixus, Spiritus sylvestris. *Acide carbonique, Air fixe.* Kohlensäure, fixe Luft.

§ 18. *Vorkommen und Bildung.* Die Kohlensäure ist eine Verbindung des Kohlenstoffs mit der grössten Menge Sauerstoff und

besteht in 100 Theilen aus 27,65 Kohlenstoff und 72,35 Sauerstoff. Sie kommt in der Natur in grosser Menge fertig gebildet vor, theils frei, z. B. in Mineralwässern, in der Luft, von der sie indess nur höchstens $\frac{1}{1000}$ ausmacht, theils gebunden in den kohlensauren Salzen. Sie ist ferner das Product vieler Verbrennungs- und Gährungsprozesse, besonders aber des Athmens der animalischen Wesen, so enthält die vom Menschen ausgeathmete Luft 3—5 Proc. Kohlensäure. Künstlich kann man die Kohlensäure aus allen kohlensauren Salzen entwickeln, durch Uebergiessen derselben mit einer stärkeren Säure, am besten verdünnter Schwefelsäure. Im Kleinen und zu chemischen Versuchen kann man auch die Kohlensäure durch Erhitzen von doppelt-kohlensaurem Natron in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe entwickeln. 100 Grane dieses Salzes liefern gegen $26\frac{1}{2}$ Grane oder nahe 48 Kubikzoll Kohlensäuregas, als Rückstand bleibt einfach kohlensaures Salz zurück.

Wünscht man zu irgend einem Zwecke, z. B. zur Sättigung von kohlensaurem Kali, einen fortdauernden Strom Kohlensäuregases zu unterhalten, so verfährt man am besten folgendermaassen: man löse 2—3 Pfund gewöhnlichen Zucker in 12—18 Pfund lauwarmen Wasser auf, setze der Auflösung, wenn sie warm ist, $\frac{1}{4}$ Pf. gute Bierhefe zu, und lasse das Ganze in einer mit einem Gasleitungsrohre versehenen grossen Flasche, welche von der Flüssigkeit nur bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Raumes gefüllt sein darf, an einem warmen Orte stehen. Nach kurzer Zeit beginnt die Gährung, und mit ihr die Entwicklung der Kohlensäure, welche 24—36 Stunden fortdauert. 1 Pfund Zucker liefert gegen 15 Loth Kohlensäure (vgl. § 533.).

§ 19. *Eigenschaften.* Die Kohlensäure erscheint unter gewöhnlichen Verhältnissen als ein farbloses Gas von stechend-säuerlichem Geruch und Geschmack; es ist anderthalbmal schwerer als die atmosphärische Luft (ein preuss. Kubikzoll wiegt 0,035398 Grammen, und 100 Kubikzolle wiegen $58\frac{1}{8}$ preuss. Grane), und kann durch starke Erkältung, verbunden mit heftigem Drucke, zu einer Flüssigkeit condensirt werden, welche nach aufgehobenem Drucke durch ihre Verflüchtigung eine so hohe Kälte (— 90°C) erzeugt, dass ein Theil der Säure sogar in den starren Zustand übergeht. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke ungefähr sein gleiches Volum Kohlensäuregas auf, unter starkem Drucke aber wohl das 5—6fache vom Gewicht des bei gewöhnlichem Luftdrucke absorbirten Gasvolums, insofern nämlich das Volum unverändert, dessen Gewicht aber im Verhältniss mit dem Drucke zunimmt. Die Auflösung schmeckt stechend säuerlich, röthet nur vorübergehend Lakmuspapier, perlt beim Ausgiessen oder beim Hineinwerfen eines Stückchen Zuckers und bringt in Kalk- und Bleiwasser eine weisse Trübung hervor. An der Luft entweicht die Kohlensäure in dem Maasse, als die Flüssigkeit atmosphärische Luft absorbirt und zwar für jeden Kubikzoll aufgenommener Luft 20 Kubikzoll Kohlensäuregas, woraus die Regel hervorgeht, dass, wenn man Wasser mit Kohlensäuregas anschwängern will, letzteres möglichst frei von atmosphärischer Luft sein muss.

Das Kohlensäuregas ist an und für sich kein Gift, und kann dem Volum nach $\frac{1}{30}$ der atmosphärischen Luft ausmachen, ohne dieser plötzliche lebensgefährdende Wirkungen mitzutheilen. Ein Kohlensäuregehalt von 7—8 Proc. macht die Luft jedoch zur Unterhaltung des Lebens unfähig, erregt Schwindel und Betäubung, endlich den Tod. Brennende Körper verlöschen in solcher Luft.

§ 20. *Kohlensaure Salze.* Die Kohlensäure verbindet sich mit den meisten oxydirten Basen zu Salzen (Sales carbonici, Carbonates), von denen nur diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, in Wasser löslich sind; doch werden viele in Wasser sonst unlösliche kohlensaure Salze durch ein Uebermaass von Kohlensäure löslich gemacht, daher auch der Gehalt vieler Quellwässer an kohlensaurer Kalk- und Talkerde, kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul. Beim Aufkochen des Wassers entweicht die auflösende Kohlensäure, und jene aufgelösten Stoffe fallen nieder, und bilden den sogenannten Kessel- oder Pfannenstein, im gewöhnlichen Leben sonderbarer Weise auch Salpeter genannt. Die kohlensauren Alkalien sind entweder sauer oder neutral; die sauren kohlensauren alkalischen Salze (Alkalia carbonica acidula s. perfecte saturata) unterscheiden sich von den neutralen durch den kaum merklichen alkalischen Geschmack und durch ihre Wirkungslosigkeit auf geröthetes Lakmuspapier, und gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, worin die gewöhnlichen milden Alkalien eine weisse Trübung bewirken. Im Allgemeinen können aber die kohlensauren Salze, sowohl die in Wasser löslichen, als die unlöslichen, daran erkannt werden, dass sie beim Eintragen in Salzsäure stark aufbrausen, und ein Gas entwickeln, welches in Kalkwasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt.

ACIDUM CITRICUM.

$C^4H^4O^4$ oder $\overline{C} = 725{,}44$.

Synonyme. Acidum Citri s. Limonum. *Acide citrique.* Citronsäure.

§ 21. *Vorkommen und Eigenschaften.* Die Citronsäure, aus Sauerstoff und einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale zusammengesetzt, ist im Pflanzenreiche zu Hause und findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, besonders aber in reichlichster Menge im Safte der Citronen vor, daher man sich auch vorzugsweise dieser zur Isolirung der Citronsäure bedient. Die Citronsäure giebt durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung, farb- und geruchlose wasserhelle Krystalle (dem 2 und 2gliedrigen System angehörend), welche 17 Proc. Wasser enthalten, sich an der Luft nicht verändern, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, wird durch Gypslösung nicht getrübt, und durch Kalkwasser nur dann, wenn sie mit einem bedeutenden Ueberschusse desselben versetzt und die Mischung erhitzt wird. Beim Erkalten löst sich der gröste Theil des Niederschlages wieder auf *).

*) Durch gelindes Schmelzen bis zum Erscheinen von brenzlichen Producten, wird die Citronsäure in Wasser und in eine Säure verwandelt, welche Citridic-

§ 22. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Citronsäure rücksichtlich ihrer Individualität und ihrer Reinheit am nachstehenden physischen und chemischen Verhalten:

a. Der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen, starke Acidität, Leichtlöslichkeit in Wasser und Weingeist, und Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

b. Indifferenz der wässrigen Lösung gegen verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Kalk und salzsaurem Baryt und gegen eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali. — Das Gegentheil würde bei ersterem Reagens auf Oxalsäure, bei dem zweiten auf Schwefelsäure, bei dem dritten auf Weinsteinsäure deuten.

c. Indifferenz der wässrigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser.

§ 23. *Citronsaure Salze.* In Vereinigung mit Basen erzeugt die Citronsäure die citronsauren Salzen (Sales citrici, Citrates), wovon nur diejenigen, welche ein Alkali, Eisen, oder, bei einem kleinen Ueberschuss an Säure, auch Talkerde zur Basis haben, in Wasser leicht löslich sind. Die citronsauren Alkalien bringen in den Auflösungen der meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis Niederschläge von schwerlöslichen citronsauren Salzen hervor. Von den weinsteinsauren Salzen sind die citronsauren besonders darin unterschieden, dass aufgelöstes saures schwefelsaures Kali in ihren etwas concentrirten Lösungen keinen krystallinischen Niederschlag erzeugt. — Als Heilmittel waren ehemals das citronsaure Kali (Kali citratum), der citronsaure Kalk (Conchae citratae) und das citronsaure Eisenoxydul, sämmtlich im unreinen Zustande, d. h. mit anderweitigen, besonders schleimigen, Bestandtheilen des Citronsaftes vermengt, officinell, gewöhnlicher ist jetzt und auch vorzuziehen die extemporale Bereitung des ersteren Mittels durch Neutralisation von frischem Citronensafte mit kohlensaurem Alkali. Eine Unze Citronsaft erfordert im Durchschnitt zwei Scrupel kohlensaures Kali, doppelt soviel krystallisirtes kohlensaures Natron und halb so viel kohlensaure Magnesia zur Sättigung.

§ 24. *Anomale Verhältnisse der Citronsäure.* Die Citronsäure bietet in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Wasser und den basischen Metalloxyden merkwürdige Anomalien dar, deren nähere Erforschung eine neue Epoche in der Theorie der chemischen Constitution der organischen Säuren im Allgemeinen bezeichnet, welche daher von zu allgemeinem wissenschaftlichen Interesse sind, als dass sie hier ganz mit Stillschweigen übergangen werden könnten. *a.* Lässt man eine bei + 100° gesättigte Auflösung von Citronsäure erkalten, so bilden sich beim Abkühlen der Lauge Krystalle von schwer bestimmbarer Form, welche in der Temperatur des siedenden Wassers nichts an Gewicht verlieren, und deren elementare Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^6O^5$ oder $C^4H^4O^4 + H^2O$ entspricht. Wird die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge, oder überhaupt jede andere kalt bereitete Citronsäurelösung der Selbstverdunstung überlassen, so bilden sich darin die regelmässigen Krystalle der käuflichen Citronsäure,

---

säure genannt worden ist; sie ist dieselbe Säure, welche auch wegen ihres natürlichen Vorkommens in Aconitum Napellus den Namen Aconitsäure erhalten hat; sie besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die Equisetsäure (vgl. § 41. Anm.). Manches Aconitum ist so reich an aconitsaurem Kalk, dass seine Menge dem Gewichte nach so viel als der in Wasser lösliche Theil des Extracts beträgt. Nach der Behandlung des Extracts mit Wasser bleibt dieses Salz zurück.

deren Zusammensetzung mit Zugrundlegung der bisherigen Formel für die wasserleere Säure $= C^4H^4O^4 + 1\frac{1}{3}\ H^2O$ ist; in der Temperatur des kochenden Wassers verlieren diese Krystalle 9,4 Procent oder $\frac{2}{3}$ MG. Wasser, so dass die rückständige Säure nur $C^4H^4O^4 + \frac{2}{3}\ H^2O$ ist. *b.* Wird eine Auflösung von Citronsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Auflösung in trockner Luft der freiwilligen Verdampfung überlassen, so bilden sich grosse regelmäsige Krystalle von $Na\,O + C^4H^4O^4 + 3\frac{1}{3}\ H^2O$; bei $+ 100^0$ verlieren diese Krystalle $17\frac{1}{2}$ Proc., oder $2\frac{1}{3}$ MG. Wasser, der Rückstand ist demnach $NaO + C^4H^4O^4 + H^2O$; bei einer Temperatur von 190 bis 200^0 verliert dieser Rückstand abermals 10 Proc. oder $1\frac{1}{3}$ MG. Wasser, also $\frac{1}{3}$ MG. mehr als nach der obigen Formel für die wasserleere Citronsäure darin enthalten sein kann. Beim Auflösen in Wasser und abermaligem Verdampfen wird das ursprüngliche Salz unverändert wieder gewonnen. *c.* Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von citronsaurem Natron vermischt so entsteht ein weisser pulveriger Niedersclag, welcher unter $+ 16^0$ gewaschen und getrocknet, entsprechend den Verhältnissen $AgO + C^4H^4O^4$ zusammengesetzt ist; darüber hinaus erwärmt aber $\frac{1}{3}$ MG Wasser, welches der Theorie nach nicht darin enthalten ist, verliert.

Diese mit der bisherigen Formel für die Citronsäure unvereinbaren Verhältnisse erklärt *Berzelius* folgendermaassen: die Citronsäure existirt in zwei polymerischen (§ 32.) Varietäten, nämlich als $C^4H^4O^4$ und $C^6H^6O^6$, welche unter gewissen Verhältnissen leicht in einander übergehen, sich demnach auch als metamerische (§ 32) Varietäten verhalten. Die durch Abkühlung krystallisirte Säure ist $C^4H^4O^4 + H^2O$, die durch Verdunsten gewonnenen Krystalle sind $C^6H^6O^6 + 2\ H^2O$, von welchem Wasser die Hälfte Hydratwasser, die andere Hälfte Krystallisationswasser ist, welches bei $+ 100^0$ entweicht. Das krystallisirte Natronsalz ist $3\ (NaOC^4H^4O^4) + 10\ H^2O$, das bei $+ 100^0$ getrocknete ist $NaOC^4H^4O^4 + H^2O$, das bis $+ 200^0$ erhitzte endlich ist nicht mehr unverändertes citronsaures Natron allein, sondern $2(NaOC^4H^4O^4) + NaOC^4H^2O^3$, d. h. ein Gemeng oder wahrscheinlicher eine Verbindung von 2 MG citronsaurem Natron mit 1 MG. citridicsaurem (aconitsaurem) (§ 21 Anm.) Natron. Beim Auflösen in Wasser geht letzteres unter diesen Verhältnissen durch Assimilation von Wasserbestandtheilen (H^2O) wieder in citronsaures Natron über, daher man beim Abdampfen der Auflösung nur dieses erhält. Behandelt man aber das erhitzte Salz mit heissem Alcohol, so wird von letzterem wirklich citridicsaures (aconitsaures) Natron daraus aufgenommen. Das über $+ 16^0$ erwärmte Silbersalz ist vermuthungsweise eine ähnliche Mischung.

Eine hiervon abweichende, mehr durchgreifende, d. h. die Erklärung ähnlicher, bei andern organischen Säuren vorkommender Verhältnisse gleichzeitig umfassende, Aetiologie hat *Liebig* durch seine neue Theorie von der chemischen Constitution der organischen Säuren gegeben. Derselbe theilt nämlich die organischen Säuren in mehrere Klassen, nämlich in ein-, zwei-, drei- und polybasische Säuren. a) **Einbasische Säuren** sind solche, die in den neutralsten Verbindungen, welche sie mit Basen eingehen, 1 Aequiv. Basis aufnehmen, wodurch 1 MG. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden wird. Die so gebildeten neutralen Salze verbinden sich zum Theil mit anderen derselben Art zu Doppelsalzen, oder mit dem Hydrate derselben Säure zu sauren Salzen. Diese letzteren zerlegen sich beim Zusammenbringen mit löslichen Basen in zwei oder mehrere neutrale Salze, die sich durch Krystallisation von einander trennen lassen, im Falle sie ungleich löslich, oder mit einander nicht isomorph sind. Dieselben neutralen Salze können

noch 1, 2 oder mehrere Aequiv. Basis aufnehmen, wodurch basische Salze entstehen, deren Bildung jedoch die Ausscheidung keiner grössern Menge Wasser aus der Säure nach sich zieht, als durch Verbindung dieser letztern mit 1 Aequiv. Base der Fall ist. Derartige Säuren sind unter andern die Essigsäure und die Ameisensäure. b) Zweibasische Säuren sind diejenigen, welche in ihren neutralen Verbindungen 2 Aequiv. Base aufnehmen, wodurch zwei Aequiv. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden werden. Diese zwei Aequivalente Basis können sein 2 Aequiv. eines und desselben Metalloxyds, oder zweier Metalloxyde, oder 1 Aequiv. Metalloxyd und 1 Aequiv. Wasser. Im letztern Falle ist die Verbindung ein saures Salz. Zweibasische Säuren sind z. B. die Weinsteinsäure $C^8H^8O^{10} + 2H^2O$ und die Gallussäure $C^7H^2O^3 + 2H^2O$. c) Die dreibasischen Säuren nehmen in ihren neutralen Verbindungen 3 Aequiv. Basis auf, welche ein einziges metallisches Element, oder zwei oder drei verschiedene zur Grundlage haben, wodurch 3 Aequiv. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden werden; sie bilden zwei Arten von sauren Salzen, je nachdem nämlich 1 oder 2 Aequiv. metallischer Basis durch 1 oder 2 Aequiv. Wasser ersetzt sind. Zu den dreibasischen Säuren gehört nun nach *Liebig* auch die Citronsäure, deren chemische Constitution in ihren verschiedenen oben erörterten Zuständen er durch nachstehende Formeln darstellt:

A. Formel der Säure in dem Silbersalz und dem bis + 200° erhitzten Natronsalze: $C^{12}H^{10}O^{11} = \overline{C}i$.

B. Formel der bei 100° getrockneten Säure D.: $C^{12}H^{10}O^{11} + 3\,H^2O. = \overline{C}i + 3\,H^2O$.

C. Formel der durch Abkühlung krystallisirten Säure $C^{12}H^{10}O^{11} + 3\,H^2O +$ Aq. (d. h. Krystallwasser).

D. Formel der bei 16° durch Verdunsten krystallisirten Säure: $C^{12}H^{10}O^{11} + 3\,H^2O + 2$ Aq.

d) Zu den polybasischen Säuren endlich würde die in § 41. (Anm.) erwähnte Zuckersäure gehören, deren chemische Constitution nach der gründlichen Untersuchung von *Thaulow* den Verhältnissen $C^{12}H^{10}O^{11} + 5\,H^2O$ entspricht, welches Wasser theilweis oder auch ganz durch entsprechende Aequivalente eines basischen Metalloxyds abgeschieden werden kann.

ACIDUM FORMICUM.

$C^2H^2O^3 = \overline{F}$ oder $\frac{2}{2}\,FO^3 = 462{,}72$.

Synonyme. Acidum formylicum. *Acide formique.* Ameisensäure.

§ 25. *Vorkommen und Bereitung.* Die Ameisensäure, welche bei vielen chemischen Processen als Product auftritt, ist in den Ameisen fertig gebildet enthalten, und als Bestandtheil eines früher mehr als gegenwärtig geschätzten Heilmittels, des Ameisenspiritus (Spiritus Formicarum *), von einigem pharmakologischen Interesse. Wenn die

*) Dass dieses Heilmittel an seinem früheren Ruf verloren, mag wohl die jetzt übliche Bereitungsmethode, nach welcher ein nur Spuren von Ameisensäure haltendes Präparat gewonnen wird, zum Theil Schuld sein. Ein kräftiges Mittel erhält man, wenn man zwei Theile frische Ameisen mit gleichviel kochendem Wasser übergiesst, das Ganze in einem Mörser zerstösst, dazu noch zwei Theile Wasser zusetzt, hierauf aus gläsernem Destillirapparate im Chlorcaliumbade zwei Theile abdestillirt, und dieses stark sauere Destillat mit gleichviel alkoholisirtem Weingeist mischt.

Ameisen durch Uebergiessen mit kochendem Wasser getödtet, mit demselben Wasser zerstossen, und dann der Destillation unterworfen werden, so erhält man ein saures Destillat, welches die Ameisensäure in stark mit Wasser verdünntem Zustande, und ausserdem noch ein flüchtiges Oel enthält. Bequemer und in grösserer Menge erhält man jedoch dieselbe Säure durch Destillation von organisch-vegetabilischen Stoffen, als Zucker, Stärkemehl, Weinsteinsäure mit oxydirenden Substanzen und verdünnter Schwefelsäure in angemessenen Verhältnissen. Zu diesem Behufe kann man nach der einen oder der anderen der beiden folgenden Methoden verfahren. a) Man giesst in ein passendes Becherglas eine Auflösung von 1 Theil Weinsteinsäure in 2 Theilen Wasser und eine erkaltete Mischung aus $2\frac{1}{2}$ concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser, stellt das Becherglas in ein Gefäss mit kaltem Wasser, und hängt einen durchlöcherten porcellanen Filtrirtrichter so hinein, dass derselbe etwa 1 Zoll in die Flüssigkeit taucht, schüttet 2 Theile grob krystallisirtes doppel-chromsaures Kali in den Trichter, und lässt nun das Ganze bis zur vollständigen Auflösung des chromsauren Salzes stehen. Sobald diese erfolgt ist, giesst man die Mischung in eine tubulirte Retorte, und destillirt etwa sechs Theile Flüssigkeit ab. Der Rückstand in der Retorte ist schwefelsaures Chromoxyd-Kali, welches durch die Erwärmung zum Theil unkrystallinisch (amorph) geworden; ein kleiner Theil davon wird sich schon in dem Digestionsgefässe in Form von sehr deutlich ausgebildeten Oktaëdern (Chromalaun) ausgeschieden haben. Man kann übrigens zu dieser Bereitung der Ameisensäure auch die schwefelsäurehaltigen Mutterlaugen verwenden, welche man beim Reinigen der Weinsteinsäure durch Umkrystallisiren erhält, (eine Weinsteinsäurelösung von 1,115 spec. Gewicht enthält $\frac{1}{4}$ krystallisirte Säure), oder auch den beim Reinigen des Weinsteins, durch Fällung der salzsauren Flüssigkeit, mittelst Aetzammoniak gewonnenen weinsteinsauren Kalk verwenden, indem man für 1 Theil Weinsteinsäure $1\frac{1}{2}$ weinsteinsauren Kalk, $3\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure und 5 Wasser nimmt, den Gyps abfiltrirt, und mit der Flüssigkeit wie oben verfährt. — b) Man giesst in ein passendes irdenes Gefäss 3 Theile heisses Wasser, mischt 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und darauf 2 Th. mit 1 Th. kaltem Wasser zerrührtes Stärkemehl hinzu. Man giesst das Ganze in eine geräumige Blase, erwärmt bis auf etwa 75° C., schüttet noch 6 Theile fein gepulvertes Manganhyperoxyd hinein, und rührt alles so lange, bis das Aufwallen vorüber ist. Nun fügt man noch eine erkaltete Mischung aus 2 Th. Schwefelsäure, und eben soviel Wasser hinzu, setzt den Helm auf, verschliesst die Fugen, und destillirt bis nahe zur Trockene. Auf den Rückstand giesst man abermals ein Gemisch aus 2 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt von Neuem. — Um die Säure concentrirt zu erhalten, neutralisirt man das auf die eine oder die andere Weise gewonnene saure Destillat mit salzsäurefreiem kohlensauren Natron, dampft zur Trockene ein, und destillirt das Salz mit $\frac{3}{4}$ Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt wird, aus einem gläsernen Destillirapparat.

§ 26. *Eigenschaften.* Die Ameisensäure ist im reinsten Zustande, wo sie noch 1 MG. oder 19,5 Proc. Wasser chemisch gebun-

den enthält, eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von äusserst durchdringendem Geruch und einem spec. Gew. = 1,135 bei + 12°. Sie ist bei dieser Concentration und auch noch bei dreifach grösserem Wassergehalt eine der ätzendsten Substanzen. Bringt man einen Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut, so verursacht er unerträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weiss, zieht sich zusammen, und es entsteht eine schmerzhaft eiternde Wunde, genau wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre. Diese Wirkung dürfte wohl zur Genüge die früher gerühmten antirheumatischen Heilkräfte eines zweckmässig bereiteten Ameisengeistes erklären. — Die Ameisensäure besteht aus Sauerstoff und einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radical (Formyl); die Verhältnisse in 100 Theilen sind 32,85 Kohlenstoff, 2,68 Wasserstoff und 64,47 Sauerstoff, ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^2H^2O^3 = \overline{F} = 462,720$. Die höchst concentrirte Säure enthält 1 MG. Wasser.

§ 27. *Erkennung.* Man erkennt die Ameisensäure auch in verdünnten Lösungen an ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd. Sie wird nämlich beim Erwärmen mit einem Ueberschusse dieses letzteren in Kohlensäure verwandelt, welche mit Aufbrausen entweicht, während das Oxyd zu Metall reducirt wird. Ebenso wirkt sie auf Silberoxyd und Silberoxydsalze. Aehnlich verhalten sich die ameisensauren Salze, wenn sie mit Auflösungen von Quecksilber- und Silbersalzen vermischt und erwärmt werden. Hierdurch unterscheidet sich die Ameisensäure wesentlich von der Essigsäure, mit welcher sie die Eigenschaft gemein hat, mit Eisenoxyd eine in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliche Verbindung zu erzeugen.

ACIDUM HYDROCYANICUM.

$H^2\ Cy^2$ oder $H^2\ N^2\ C^2 = 339,76$.

Synonyme. Acidum Borussicum s. Coerulei berolinensis, Acidum zooticum, Acidum cyanhydricum, Cyanidum hydricum. *Acide hydrocyanique* ou *cyanhydrique*, *Acide prussique*. Blausäure, Blaustoffsäure, Cyanwasserstoffsäure.

§ 28. *Zusammensetzung und Vorkommen.* Die Blausäure ist eine sauerstofffreie Säure, deren Grundlage Wasserstoff und deren säuerndes Element eine Verbindung aus Kohlenstoff und Stickstoff ist, welche Cyan (§ 272) genannt wird, weil sie mit Eisen vereinigt ein, schon früher als die Blausäure selbst bekanntes, schön blaues Pigment (Berlinerblau) liefert. *Scheele*, der Entdecker der Blausäure nannte sie daher Principium tingens Coerulei berolinensis. Nummerisch besteht die Blausäure in 100 Theilen aus 96,35 Cyan und 3,65 Wasserstoff, ihr Mischungsverhältniss ist $= H^2N^2C^2$ oder $H^2\ Cy^2$.

Fertig gebildet kommt die Blausäure in der Natur nirgends vor; sie tritt aber bei verschiedenen chemischen Prozessen als Entmischungsproduct auf, so, wenn die Rinde, die Blätter und Saamen mehrerer Pflanzen aus den Gattungen Prunus und Cerasus mit Wasser der Destillation unterworfen werden (Acidum hydrocyanicum vegetabile), ferner bei der Destillation gewisser Cyanmetalle mit verdünnten Mineralsäuren

(Acidum hydrocyanicum minerale), bei der trocknen Destillation des ameisensauren Ammoniaks, bei der Destillation von Salpetersäure mit Zucker u. a. m.

Die vegetabilische Blausäure ist in Form von Aqua Amygdalarum amararum (§ 138) Oleum Amygdalarum amar. aether. (§ 140) Aqua Lauro-Cerasi (§ 142) Aqua Pruni Padi (§ 142) officinell und unter diesen Rubriken abgehandelt. Die mineralische Blausäure führt schlechtweg den Namen Acidum hydrocyanicum, ihre Bereitung, ihre Eigenschaften u. s. w. sind in den folgenden §§ erörtert.

§ 29. *Bereitung.* Man befestigt in dem Halse einer kleinen tubulirten Retorte mittelst eines durchbohrten Pfropfens und nasser Blase ein langes an dem einen Ende rechtwinklig gebogenes Rohr, stellt dann die Retrote in ein Wasserbad oder in ein Chlorcalciumbad, und zwar

auf die Weise, dass sich das Glasrohr in aufsteigender Lage befindet, und senkt hierauf den gebogenen Schenkel in eine Flasche, worin 4 Theile destillirtes Wasser enthalten sind. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet ist, schüttet man in die Retorte durch den Tubus 2 Theile zerriebenes Kaliumeisencyanür und giesst dazu eine erkaltete Mischung aus 1 Theil rectificirter concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser; man verschliesst den Tubus und erhitzt das Bad so lange, als in die vorgelegte Flasche noch gasige Säure übergeht, d. h. so lange, als bei fortdauerndem Kochen des Inhalts der Retorte die Flüssigkeit in der Röhre noch unter das Niveau der äussern herabgedrückt wird. Sobald bei fortdauerndem Kochen des Bad's die Flüssigkeit in das Rohr aufzusteigen anfängt, entfernt man die Flasche, und die Operation ist beendet. Bei Anwendung eines Wasserbades muss das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch kochendes ersetzt werden, beim Chlorcalciumbade ist dies weniger nöthig, da verhältnissmässig nur wenig Flüssigkeit verdunstet.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:

$$\overbrace{3\,(2\,KCy^2 + Fe\,Cy^2 + 3\,H^2O)}^{\text{krystall. Blutlaugensalz}} + \overbrace{8\,(H^2O\,SO^3)}^{\text{conc. Schwefelsäure}} =$$

$$\overbrace{4\,H^2Cy^2}^{\text{Blausäure}} + \overbrace{4\,(KO\,H^2O\,2\,SO^3)}^{\text{doppelt schwefelsaures Kali}} + \overbrace{(2\,KCy^2 + 3\,Fe\,Cy^2)}^{\text{unlösliches Kaliumeisencyanür}}$$

d. h. es werden von 3 Mg. Kaliumeisencyanür $\frac{2}{3}$ des Cyankaliums, also 4 Mg. durch die Schwefelsäure unter Vermittlung des Wassers in 4 Mg. doppelt schwefelsaures Kali und 4 Mg. Cyanwasserstoff verwan-

delt, während das übrige Cyankalium mit dem ganzen Eisencyanür zu einer unlöslichen Verbindung vereint bleibt.

§ 30. *Eigenschaften.* Die reine Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, äusserst betäubenden Geruch und 0,7 spec. Gewicht bei + 7°. Bei + 25° hört sie schon auf tropfbarflüssig zu sein und nimmt Gasform an; bei — 25° gesteht sie zu einer eisartigen Masse. Beim Aufbewahren erleidet sie bald eine Entmischung, wird braun und trübe und erstarrt endlich ganz zu einem braunen Magma. Sie ist in Wasser und Weingeist in reichlicher Menge löslich; eine solche Auflösung ist die nach dem im vorhergehenden § beschriebenen Verfahren erhaltene Säure; die Auflösungen sind farblos, besitzen den Geruch der reinen Säure, zerlegen die Auflösungen der Silber- und Quecksilberoxydsalze unter Bildung von Wasser, Silber- und Quecksilbercyanid und Ausscheidung der Säure. Dasselbe geschieht mit den Quecksilberoxydulsalzen, nur scheidet sich hier das Metall zur Hälfte regulinisch in Gestalt eines grauen Pulvers ab. Die Auflösungen der übrigen Metallsalze werden nur dann zerlegt, wenn sie vorher durch Zusatz von essigsaurem Alkali in essigsaure Metalloxyde verwandelt werden. Die entstehenden Niederschläge sind Verbindungen des Cyans mit den durch den Wasserstoff der Blausäure reducirten Metallen. — Mit einem grossen Ueberschuss von mässig verdünnter Mineralsäure zusammengebracht, zerfällt die Blausäure unter Mitwirkung des Wassers allmählig in Ammoniak und Ameisensäure, dasselbe geschieht auch mit Aetzalkalien. Die Zersetzung wird im ersten Falle durch die basische Anforderung der Säure, im zweiten Falle durch die saure Anforderung des Alkalis bedingt und lässt sich durch nachstehendes Schema vergegenwärtigen:

$$\overset{\text{Blausäure}}{\overline{H^2C^2N^2}} + \overset{\text{Wasser}}{\overline{3\,H^2O}} = \overset{\text{Ameisensäure}}{\overline{C^2H^2O^3}} + \overset{\text{Ammoniak}}{\overline{N^2H^6}}.$$

Umgekehrt kann auch ameisensaures Ammoniak durch Erhitzung zerlegt werden, in Blausäure und Wasser.

§ 31. *Medicinische Blausäure.* Die reine Blausäure ist das heftigste Gift, tödtet augenblicklich und kann daher in dieser reinen Form nicht als Heilmittel angewandt werden. Die sogenannten medicinischen Blausäuren sind verdünnte Auflösungen von Blausäure in Weingeist oder reinem Wasser, welche aber leider fast von eben so vielfach verschiedenem Gehalte an reiner Blausäure sind, als es gesetzliche Vorschriften zu ihrer Darstellung giebt, wie aus Nachstehendem hervorgeht.

Acidum hydrocyanicum secundum Pharmac.	Blausäuregehalt in 100 Theilen
Americ. septent. – – – – –	1,6
Austriacam, Badensem, Batavam, Borussicam *) – – – – –	2,5

*) Die preussische Pharmacopoë (ebenso die österreichische), worauf in vorliegendem Werke vorzugsweise Rücksicht genommen ist, lässt die officinelle Blau-

Bavariae – – – – – –	4
Hessiae – – – – – –	18 — 20
Londinensem } – – – – – –	2 — 2,5
Dublinensem }	
Hamburgensem – – – – – –	2
Saxonicam – – – – – –	1,9
Slesvico-holsaticam – – – – – –	3
Parisiensem – – – – – –	12,5.

§ 32. *Erforschung der Concentration.* Der eben gerügte Mangel an Uebereinstimmung in den gesetzlichen Vorschriften zur Bereitung eines so heroischen Heilmittels ist aber nicht der einzige Umstand, wodurch dessen Anwendung unsicher, und unter Umständen sogar unmittelbar gefahrbringend werden kann, sondern ein zweiter Uebelstand liegt darin, dass die Verfasser der Pharmacopöen zu wenig dahin gewirkt haben, den Gehalt des nach der gegebenen Vorschrift zu erzielenden Präparats von Zufälligkeiten, wie z. B. vom Einflusse der zur Zeit der Bereitung herrschenden Temperatur, der Reinheit der dazu zu verwendenden Ingredienzien und der mindern oder grösseren Sorgfalt des Präparators, unabhängig zu stellen; Umstände, welche bei einem so flüchtigen Körper sehr leicht grosse Schwankungen im procentischen Gehalte des wirksamen Bestandtheils desselben veranlassen können. Dieser Zweck kann aber nur dadurch sicher erreicht werden, dass von Seiten der Pharmacopöen genau der procentische Gehalt an reiner Blausäure, welchen die officinelle medicinische Blausäure besitzen soll, angegeben und ausserdem ein sicheres, leicht auszuführendes Prüfungsverfahren vorgeschrieben werde, wodurch einerseits der Präparator den Gehalt des unmittelbar erzielten Präparats nach jedesmaliger Bereitung erforschen und die Menge des Wassers erkennen könne, welche demselben zugesetzt werden muss, um es auf die gesetzmässige Stärke zu bringen; andererseits sich der Arzt aber auch in dem Stande befinde, nöthigenfalls die Güte eines so wichtigen Heilmittels leicht controlliren zu können.

Ein solches dem Zwecke vollkommen genügendes Prüfungsverfahren, zu dessen Ausführung man nur einer guten Tarirwage bedarf, wie sich in jeder Apotheke vorfinden muss, ist folgendes: Man wäge 100 Grane der zu prüfenden Säure in einem Zweiunzenglase, welches mit einem gut passenden Glasstöpfel versehen ist, genau ab, füge dann in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umschütteln so lange von einer genau bereiteten Auflösung von 6½ Th. salpetersaurem Silberoxyd in

---

säure mit Anwendung von Kali borussicum und zwar in den Verhältnissen von 6 Destillat auf 1 verbrauchten Salzes bereiten. Dieses würde bei einer vollständig vorsichgehenden Zersetzung des Cyankaliums im Blutlaugensalze und bei Vermeidung allen Verlustes an Blausäure ein Product von mindestens 4 Procent Blausäure liefern. Weder das Erste noch das Letzte findet aber hier statt; das Cyankalium wird, wie *Gay-Lussac* bewiesen, und sich aus obigem Schema ergiebt, nur zu ⅔ zerlegt, und Verlust an Blausäure ist bei der vorgeschriebenen Bereitungsart ganz unvermeidlich, daher der oben bemerkte Gehalt von 2½ Proc. auch nur bei sorgfältiger Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln erzielt werden kann und unter Umständen ohne grosse Schuld des Präparators wohl auch bis 1½ Proc. herabsinken kann.

93½ Th. reinem Wasser, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, oder so lange, als noch nach dem Umschütteln bei jedesmaligem Zusatze eines neuen Antheils vom Reagens eine weisse Trübung erfolgt, und wäge endlich, wieviel von der Silberlösung verbraucht worden. 100 Grane dieser letzteren entsprechen immer einem Grane reiner Blausäure *) — Zieht man vor, den Blausäuregehalt aus dem Gewichte des Cyansilbers zu bestimmen, so muss man den erhaltenen Niederschlag sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. Das Gewicht desselben giebt durch Division mit 4,91 als Quotient die entsprechende Menge Blausäure. Man kann auch das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Porcellantiegel allmählig bis zum Glühen erhitzen, wodurch das Cyansilber zu metallischem Silber reducirt wird. Man wägt hierauf den Tiegel und erhält durch Division des Uebergewichts mit 3,95 ebenfalls die entsprechende Menge Blausäure. 100 Silber sind nämlich = 2,533 Cyanwasserstoff, folglich $\frac{100}{2,533} = 3,95$.

§ 33. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Blausäure leicht an dem eigenthümlichen Geruche und ausserdem dadurch, dass man die zu prüfende, übrigens wasserhelle Flüssigkeit mit Aetzkalilauge bis zur geringen alkalischen Reaction, sodann mit Eisenoxyd-Oxydullösung (Liq. Ferri muriatici oxydulati) versetzt, das Ganze wohl umschüttelt und dazu endlich reine Salzsäure in geringem Ueberschusse zumischt. — Es wird bei Vorhandensein von Blausäure ein, je nach der Menge der letzteren, mehr oder weniger reichlicher blauer Niederschlag entweder sogleich oder nach einiger Zeit sich abscheiden. Cyanwasserstoff giebt nämlich mit Kali Cyankalium, Cyankalium giebt mit Eisenoxydul Cyaneisen-Kalium und Kali, Cyaneisenkalium endlich giebt mit Eisenchlorid Berlinerblau.

Die gute Beschaffenheit der Blausäure wird bedingt:

a. Durch Farblosigkeit.

b. Durch einen den gesetzlichen Forderungen genau entsprechenden Gehalt an reiner Säure, was man auf die oben (§ 32.) beschriebene Weise erforschen kann. Die Ueberzeugung, dass der bei dieser Prüfung erhaltene Niederschlag nur Cyansilber ist, und kein Chlorsilber enthält, erlangt man nöthigenfalls dadurch, dass man eine andere Portion von derselben Säure mit Aetzammoniak übersättigt,

---

*) 6, 5 Grane salpetersaures Silberoxyd sind nämlich äquivalent 5,1234 Gr. Cyansilber, und diese wieder 1,045 Gr. Cyanwasserstoff oder wasserleerer Blausäure. 100 Gr. Acid. hydrocyan. Ph. Bor. würden demnach 250 Gr. von der Silberauflösung zur vollständigen Ausfällung erfordern, vorausgesetzt nämlich, dass bei der Bereitung die minutiösesten Vorsichtsmaassregeln beobachtet und Sommerszeit künstliche Abkühlung mittelst erkaltenden Salzmischungen angewandt worden. Viel leichter und sicherer gelangt man aber zur Erzielung eines immer gleichstarken Präparats, wenn man nach der oben gegebenen Vorschrift eine Blausäure von jedenfalls stärkerem Gehalte als 2½ Proc. bereitet, diese dann in obiger Weise quantitativ erforscht, und endlich durch Zumischen von reinem Wasser auf die gesetzmässige Stärke zurückführt. — Die Preuss. Pharmacopoë schreibt vor, den Blausäuregehalt durch Berlinerblauerzeugung quantitativ zu erforschen, diess ist aber durchaus unpractisch und führt zu keinem sicheren Resultate, da die Zusammensetzung des Berlinerblau's bei dieser Art der Erzeugung mannigfaltigen Modificationen und Schwankungen ausgesetzt ist, abgesehen davon, dass auch der zur Erzeugung von Berlinerblau vorgeschriebene Liq. Ferri muriatici oxydati dazu ganz untauglich ist, da bekanntlich Cyanalkalimetalle aus Eisenoxydsalzen nur Eisenoxydhydrat, aber kein Cyaneisen niederschlagen, es muss vielmehr der officinelle Liq. Ferri mur. oxydulati sein, welcher ein Gemeng aus Eisenchlorür und Chlorid ist.

und die Mischung verdunsten läst. War die Blausäure rein, so bleibt nichts zurück, gegenfalls nimmt man den Rückstand mit etwas Wasser auf, und prüft diese Auflösung abermals mit Silberlösung. Das Entstehen eines weissen käsigen Niederschlags giebt das Vorhandensein von Salzsäure in der fraglichen Blausäure, folglich auch von Chlorsilber in dem vorher erhaltenen Niederschlage zu erkennen.

§ 34. *Blausaure Salze.* Zwischen den oxydirten Basen (Alkalien, Erden und basischen Schwermetalloxyden) und der Blausäure findet nur unter wechselseitiger Zerlegung eine Vereinigung statt; der Wasserstoff der Säure tritt an den Sauerstoff des Oxyds und es wird Wasser erzeugt, während das reducirte Metall sich mit dem zweiten Bestandtheil der Blausäure, dem Cyan, zu einer binären Verbindung, Cyanmetall, vereinigt. Die Benennung Blausaure Salze (Sales borussici s. hydrocyanici, Prussiates s. Hydrocyanates) womit man gemeinhin diese Verbindungen bezeichnet, ist demnach nicht richtig. Die systematische Benennung ist Cyanür und Cyanid (Cyanetum), je nachdem die Verbindung dem Oxydul oder dem Oxyd desselben Metalls entspricht. Unter den Cyanmetallen sind nur diejenigen, welche ein Alkali oder Quecksilber zur Basis haben, in Wasser löslich, die übrigen sind unlöslich. Die Cyanalkalimetalle erleiden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, sehr bald eine Zerlegung, und auch die schwächsten Säuren, die Kohlensäure nicht ausgenommen, entwickeln daraus Blausäure; sie wirken daher fast ebenso giftig, wie Blausäure selbst, und eignen sich durchaus nicht zum arzneilichen Gebrauche. In Verbindung mit anderen Cyanmetallen, und zwar solchen, deren Grundlage ein schweres Metall, z. B. Eisen, ist, besitzen die alkalischen Cyanüre jedoch eine weit grössere Beständigkeit und nur sehr starke Säuren entwickeln aus ihren Auflösungen in Wasser Blausäure; sie wirken aus diesem Grunde auch nicht giftig. Eine solche Doppelcyanverbindung ist das in der Technik häufig und auch als Arzneimittel angewandte Blutlaugensalz oder Kaliumeisencyanür (§ 381), welches aus Cyankalium und Cyaneisen besteht.

ACIDUM HYDROTHIONICUM.

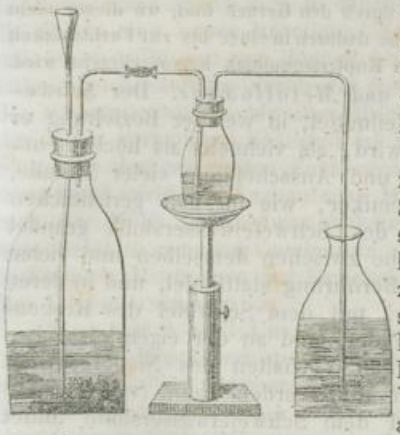
$H^2S = 213{,}05$.

Synonyme. Acidum hydrosulfuricum, Acidum sulfhydricum, Sulfidum hydricum, Hydrogenium sulfuratum, Aër hepaticus. *Acide hydrothionique* ou *hydrosulfurique* ou *sulfhydrique, Hydrogène sulfuré, Air hépatique.* Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelleberluft.

§ 35. *Bildung.* Die Hydrothionsäure wird in allen Fällen erzeugt, wo Schwefel und Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens zusammentreffen, besonders wenn ein Schwefelmetall, dessen metallische Grundlage entweder an und für sich, oder im Verein mit einer Säure das Wasser zu zersetzen vermag, mit einer durch Wasser verdünnten Säure übergossen wird. Gewöhnlich bedient man sich des Einfach-Schwefeleisens und der verdünnten Schwefelsäure. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers, löst sich auf, und der Schwefel tritt an den zweiten Bestandtheil des Wassers, den Wasserstoff, und bildet Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht.

Man bedient sich hierzu des umstehend abgebildeten Apparats

In der Flasche *a* ist Schwefeleisen und Wasser enthalten, durch den Trichter *b* wird allmälig Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{5}$ Wasser verdünnt ist, zugegossen, in der Mittelflasche *c* wird das Glas von der mechanisch mit fortgerissenen Schwefelsäure gereinigt, in der Flasche *d* enlich wird es von der vorgeschlagenen Flüssigkeit absorbirt.



Der Schwefelwasserstoff kommt fertig gebildet in den sogenannten Schwefelwässern (Aquae minerales sulfuratae), wie zu Aachen, Baden bei Wien, Warmbrunn vor; er erzeugt sich bei der Fäulniss thierischer Stoffe, der Excremente in den Kloaken, endlich bei langdauernder Berührung organischer Körper mit Wasser, welches schwefelsaure Salze aufgelöst enthält; daher die zuweilige Gegenwart von Schwefelwasserstoff in aufbewahrten Mineralwässern, welche frisch nichts davon enthalten.

§ 36. *Eigenschaften.* Der Schwefelwasserstoff ist im reinsten Zustande ein farbloses Gas aus 94,15 Schwefel und 5,85 Wasserstoff bestehend, von unangenehmem Geruch und Geschmack, dem von faulen Eiern ähnlich, wenig schwerer als die atmosphärische Luft, 1 Preuss. Kubikzoll wiegt 0,453 Preuss. Grane Medicinalgewicht, brennbar, zum Athmen untauglich, Ersticken erregend, so dass nach angestellten Versuchen ein Hund in Luft, die nur $\frac{1}{800}$, ein Pferd in Luft, die nur $\frac{1}{200}$ davon enthält, stirbt; doch kann es von Menschen in solcher Vermengung in ziemlicher Menge ohne Schaden eingeathmet werden. Metalle laufen darin dunkelfarbig an, indem sich auf ihrer Oberfläche eine dünne Schicht einer Schwefelverbindung erzeugt. Wasser nimmt bei + 10° drei Volume Schwefelwasserstoffgas auf, indem es dadurch den charakteristischen Geruch des Gases erhält und Lakmuspapier schwach röthet. Dieses Schwefelwasserstoffwasser (Aqua hydrothionica s. hydrosulfurata) muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es sonst bei Zutritt der Luft sehr bald untauglich wird, dadurch dass der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt, und Schwefel in Gestallt eines feinen weissen Pulvers sich abscheidet, wie denn überhaupt der Schwefelwasserstoff, bei Dazwischenkunft von Wasser, durch alle Körper, welche viel Sauerstoff oder denselben lose gebunden enthalten, eine ähnliche Zerlegung als die obenerwähnte erleidet, nur dass in vielen Fällen der Schwefel nicht in reiner Form isolirt, sondern mit der Grundlage der Sauerstoffverbindung, besonders wenn diese ein Metall ist, verbunden ausgeschieden wird. Aehnlich dem Sauerstoff, aber noch schneller und kräftiger wirken: Chlor, Jod und Brom. Eine Auflösung von Chlorkalk ist daher das wirksamste Mittel, um die mephitische Luft, die sich aus Kloaken entwickelt, und Schwefelwasserstoff als Gemengtheil enthält, zu ent-

mischen und für die an solchen Orten beschäftigten Arbeiter unschädlich zu machen.

§ 37. *Erkennung.* Man erkennt die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs in elastisch- und tropfbarflüssigen Gemengen durch den Geruch und, wo dieser nicht ausreicht, an der schwarzen Färbung, welche dadurch in einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kupferammoniak hervorgebracht wird.

§ 38. *Schwefelwasserstoff und Metalloxyde.* Der Schwefelwasserstoff ist nicht sowohl als Heilmittel, in welcher Beziehung er nur selten unmittelbar angewandt wird, als vielmehr als höchst empfindliches Reagens zur Erkennung und Ausscheidung vieler Metalle, besonders der giftigen, für den Chemiker, wie für den gerichtlichen Arzt wichtig. Diese Wirksamkeit des Schwefelwasserstoffs gründet sich auf die Wechselwirkung, welche zwischen demselben und vielen Metallverbindungen bei gegenseitiger Berührung stattfindet, und in deren Folge das Metall sich in Verbindung mit dem Schwefel des Reagens als eine unlösliche Substanz ausscheidet, und an der eigenthümlichen Farbe oder dem sonstigen chemischen Verhalten des Niederschlages rücksichtlich seiner Individualität erkannt werden kann. (vgl. Th. II.) Zwischen den oxydirten Basen und dem Schwefelwasserstoffe findet demnach keine reelle Vereinigung statt, und die sogenannten hydrothionsauren Salze (Sales hydrothionici) sind entweder Verbindungen des Schwefels mit den Metallen (Schwefelmetalle § 580), oder Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetallen, schwefelwasserstoffsaure Schwefelmetalle (Sulfhydrates). Verbindungen der letzten Art entstehen z. B. wenn Schwefelwasserstoffgas in die wässrige Lösung eines Alkali's geleitet wird; die erste Wirkung des Schwefelwasserstoffs geht dahin, das alkalische Oxyd zu desoxydiren und ein Schwefelmetall zu erzeugen, welches sich mit dem noch weiter hinzukommendem Schwefelwasserstoff zu einer Doppelverbindung vereinigt. — Solche Salze, worin der Sauerstoff sowohl der Base, als der Säure durch Schwefel ersezt ist, nennt man im Allgemeinen Schwefelsalze (§ 580.).

ACIDUM LACTICUM.

$C^6H^{10}O^5$ oder $\overline{L} = 1013,12$.

Synonyme. Acidum Lactis s. galacticum. *Acide lactique.* Milchsäure.

§ 39. *Vorkommen und Bereitung.* Die Milchsäure gehört zur Klasse der Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Kohlenwasserstoffradicale. Sie findet sich in einigen wenigen Vegetabilien, sehr allgemein aber in der thierischen Oeconomie fertig gebildet vor. Sie ist im Blute, in der Milch, im Harn, in den Flüssigkeiten des Muskelfleisches, theils frei, theils in Basen gebunden enthalten, und wird ausserdem in grosser Menge erzeugt bei dem Uebergange vieler vegetabilisch-organischer Substanzen, als des Mehlkleisters, Stärkewassers, des Saftes von Runkelrüben und anderer Wurzelfrüchten, des Sauerkohls, in die saure oder sogenannte schleimige Gährung, wo dem Sauerwerden keine Weingeistbildung, wie bei der Essiggährung vorangeht.

Wird Milch bei mittler Temperatur sich selbst überlassen, so erlei-

det der darin aufgelöste Käsestoff *) allmälig eine Entmischung, welche die des Milchzuckers, der in der Milch vorhanden ist, ebenfalls nach sich zieht. Letzterer verwandelt sich in Milchsäure und in Folge dessen erlangt die Milch eine saure Reaction. Neutralisirt man jetzt die freie Säure mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron, um die Coagulation des Käsestoffes durch die freie Säure zn verhindern, so schreitet die Säuerung weiter, bis aller Milchzucker verschwunden ist. Der in der Milch vorhandene Käsestoff ist weit mehr als hinreichend, um die Säuerung des gesammten Zuckergehalts der Milch zu veranlassen und man kann leicht die Ausbeute an Milchsäure dadurch vermehren, dass man der Milch noch etwas Milchzucker zusetzt. Dieser Weg ist es nun, welchen man zur Gewinnung einer zum medicinischen Gebrauche bestimmten Milchsäure am füglichsten befolgt und zwar verfährt man hier folgendermaassen:

Man löst 2 — 3 Unzen fein gepülverten Milchzucker in 2 Pfund frischer Milch auf und stellt die Auflösung in einem Porzellantopfe an einem 20 — 25° warmen Orte hin, bis sie sich bei der Prüfung mit Reagenspapier stark sauer zeigt, oder bis die Milch durch den ausgeschiedenen Käsestoff coagulirt ist. Man setzt nun von einer abgewogenen Menge einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali in der 5fachen Menge Wassers so lange zu, bis die saure Reaction fast aufgehoben und überlässt die Mischung von Neuem sich selbst, bis die Säure abermals so weit überhand genommen hat, dass sie von Neuem neutralisirt werden kann. Man neutralisirt und setzt diese Operation so lange fort, bis keine erhebliche Säuerung mehr wargenommen werden kann. Jezt wägt man genau, wieviel Alkali verbraucht worden, macht die Mischung durch wenig Essigsäure sauer, lässt aufsieden und colirt von dem geronnenen Käsestoff ab. Letzterer wird mit kochen-

---

*) Käsestoff oder Casein wird der durch die Einwirkung des Laabs und auch der Säuren coagulirende Bestandtheil der Milch genannt; er macht die Hauptmasse des Käses aus, daher der Name. Seine Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel; die Darstellung im völlig reinen Zustande ist aber bis jetzt noch nicht geglückt, immer bleibt demselben eine gewisse Quantität anorganischer Salze beigemengt, die nach der Verbrennung als phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zurückbleiben. Das Vorkommen des Casein's ist aber nicht auf den Thierkörper beschränkt. Durch die Untersuchungen von *J. Liebig* über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs und die damit angestellten Analysen von *Scherer*, *Jones*, *Varrentrapp* und *Will* wurden die Identität des bis dahin mit dem Namen Legumin oder auch Pflanzencasein mit dem in der Milch theils in aufgelöster Form enthaltenen, theils die Hülle der Milchkügelchen bildenden Thiercasein ausser Zweifel gestellt. Unter den Pflanzen sind besonders die hülsenfrüchtigen reich an Casein, und es bildet mit dem Albumin (Eiweisstoff), Fibrin (Faserstoff), die sich in ihrer Zusammensetzung davon nur durch einen Gehalt an Phosphor unterscheiden, die merkwürdige Trias der in der Ernährung und Blutbildung eine so wichtige Rolle spielenden stickstoffhaltigen Nahrungsmittel (vgl. *Liebig's* organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie S 47 u. ff.). In Wasser aufgelöst, geht der Casein bald in Fäulniss über; befindet sich nun neben demselben Zucker in der Auflösung, so wird dadurch auch die Zersetzung dieses letztern hervorgerufen. Gleichzeitig mit dem Casein verschwindet daher auch der Zucker, und an dessen Stelle tritt Milchsäure auf. Die procentische Zusammensetzung beider ist aber merkwürdiger Weise dieselbe.

dem Wasser gut ausgesüsst, die gesammten Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups concentrit und dieser Syrup endlich mit der 6fachen Menge alcoholisirtem Weingeist vermischt. Man lässt die Mischung sich klären, filtrirt, süsst das Filter mit Weingeist aus und fügt nun zu den vermischten Filtraten doppelt so viel gelöste Weinsteinsäure hinzu, als man Kali zur Neutralisation verbraucht hat, schüttelt alles wohl untereinander, und lässt den Weinstein sich ablagern. Nach 24 Stunden filtrirt man ab, und verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupsdicke. Man erhält 3 — 4 Unzen eines etwas gefärbten sehr sauren Syrups, welcher die zum medicinischen Gebrauche hinreichend reine Milchsäure darstellt, insofern als die fremden Einmengungen nur in etwas unzersetztem Zucker und Spuren von salzsauren und phosphorsauren Salzen, welche aus der Milch abstammen, bestehen. — Wünscht man indess die Milchsäure möglichst rein zu haben, so verfährt man im Allgemeinen in ähnlicher Weise, nimmt aber zur Zerlegung des mit Weingeist aufgenommenen milchsauren Alkali's verdünnte Schwefelsäure, und zwar halbsoviel concentrirte Säure, als man doppelt-kohlensaures Kali zur Neutralisation angewandt, und digerirt nach dem Verdunsten des Weingeists die rückständige saure wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Zinkoxyd, wodurch milchsaures Zinkoxyd entsteht, welches aufgelöst bleibt. Die filtrirte Auflösung wird bis zur Krystallhaut verdampft und erkalten gelassen; das erhaltene, unreine, milchsaure Zinkoxyd wird in reinem Wasser gelöst, die Lösung durch gereinigte kalkfreie Thierkohle entfärbt und durch abermaliges Verdunsten das milchsaure Zinkoxyd in Krystallen dargestellt. Das also gewonnene reine milchsaure Zinksalz wird in Wasser gelöst, mit concentrirtem Barytwasser das Zinkoxyd ausgefällt, filtrirt und das Filtrat, welches jetzt milchsauren Baryt enthält, durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig zerlegt. Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird durch Verdunstung bei gelinder Wärme concentrirt. Das nicht chemisch gebundene Wasser lässt sich vollständig nur durch Abdampfen im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure entfernen.

§ 40. *Eigenschaften.* Im reinen concentrirten Zustande bildet die Milchsäure ein syrupdickes, farbloses Liquidum von 1,215 spec. Gew., ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, aus der Luft Wasser anziehend, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, auch in Aether löslich. Sie zersetzt die essigsauren und auch die salzsauren Salze, daher wohl auch das Vorkommen von freier Salzsäure im Magensafte, löst die Knochenerde (basisch-phosphorsauren Kalk) sehr leicht auf, woraus das Vorhandensein dieses Erdsalzes in der Milch und im Harn sehr erklärlich ist. Sie coagulirt Eiweiss, kann aber bis zu einem gewissen Grade mit kalter Milch vermischt werden, ohne dieselbe gerinnen zu machen; wird aber die Milch alsdann erhitzt, so gerinnt sie geradeso, wie wenn in derselben die Säure sich von selbst zu bilden anfängt. Die wasserleere Säure enthält in 100 Theilen 45,56 Kohlenstoff, 6,04 Wasserstoff und 48,40 Sauerstoff; ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^6H^{10}O^5$. Die höchst concentrirte Säure enthält 1 MG. oder 11 Proc. Wasser. — *Magendie* hat die therapeutische Anwendung der Milchsäure in Fällen der Schwer-

verdaulichkeit oder einfacher Schwäche der Verdauungswerkzeuge empfohlen und verordnet sie in Form von Limonade oder in Pastillen. Auch dürfte diese Säure in Betracht der kräftigen auflösenden Wirkung, welche sie auf den phosphorsauren Kalk, den häufigeren Bestandtheil der Blasensteine, des weissen Grieses, ausübt, in Steinkrankheiten Berücksichtigung verdienen.

§ 41. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Milchsäure als solche an der Aggregatform, der stark sauren Reaction und dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe — sie wird zerstört unter Zurücklassung vieler Kohle — und gegen Bleizuckerlösung, welche dadurch nicht getrübt wird. Dieses letztere unterscheidet besonders die Milchsäure von der derselben übrigens sehr ähnlichen Aepfelsäure *) und der Zuckersäure **).— Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit, die Wasser, Weingeist und Aether, und dem Klarbleiben der Auflösung beim Zumischen von aufgelöstem essigsauren Kali, sowohl vor als nach der Neutralisation mit Ammoniak, und ebenso auch beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser nach der Neutralisation mit Ammoniak — eine weisse Trübung durch essigsaures Bleioxyd vor der Neutralisation würde Schwefelsäure,

---

*) Die Aepfelsäure, Acidum malicum (im wasserleeren Zustande $C^4H^4O^4$ oder $\overline{M}l = 730,71$), ist ein Product des vegetabilischen Organismus, und findet sich gleichzeitig mit Citronsäure in vielen sauren Fruchtsäften, theils vorherrschend, wie in den sauren Aepfeln, den Berberisbeeren, Schleen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, theils untergeordnet, wie in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, sauren Kirchen u. s. w. Sie macht somit einen Bestandtheil vieler officinellen Zubereitungen und ganz besonders des Extracti Ferri pomati aus. — Die Aepfelsäure kann schwer in krysallisirtem Zustande dargestellt werden; man erhält sie gewöhnlich als körnig-krystallinische Masse, welche an der Luft durch Anziehung von Wasser zu einem sauren Syrup zerfliesst und auch in Weingeist löslich ist. Die Auflösung wird nicht durch Kalkwasser getrübt, auch nicht durch eine Auflösung von salzsaurem Kalk weder vor noch nach Neutralisation mit Ammon ak. In einer Auflösung von Bleizucker dagegen bewirkt sie eine starke Fällung von äpfelsaurem Bleioxyd, die durch Kochen der Flüssigkeit zusammenbäckt und zähe wird wie Harz, das mit kochendem Wasser behandelt worden ist. Die procentische Zusammensetzung der Aepfelsäure kommt mit der der Citronsäure überein, wenn man nämlich für diese letztere bei der Berechnung die gewöhnliche Formel zu Grunde legt; geht man in Bezug auf die Citronsäure von der S. 80. entwickelten *Liebig*'schen Ansicht aus, so sind beideSäuren, sowohl procentisch als auch stöchiometrisch von einander unterschieden, und es gehört die Aepfelsäure zur Klasse der einbasischen Säuren, wonach sie im höchstconcentrirten Zustande nur 1 MG Wasser enthalten würde. Durch die trockne Destillation wird die Aepfelsäure in Wasser und zwei Säure von gleicher Zusammensetzung nämlich $C^4H^2O^3$ zerlegt, davon eine flüchtiger (Malealsäure) als die andere (Paramalealsäure) ist. Jene findet sich auch in dem Equisetum limosum und fluviatile, wird daher auch Equisetsäure genannt; diese in Fumaria officinalis und Cetraria islandica, und führt davon auch die Namen Fumarsäure und Lichensäure.

**) Die Zuckersäure, nicht zu verwechseln mit der Oxal- oder Kleesäure, welche wegen des gleichen Materials zur Bereitung zuweilen auch mit diesem Namen belegt wird, wurde lange für identisch mit der Aepfelsäure gehalten. Sie ist ein künstliches Erzeugniss, und wird gebildet durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder Gummi. Sie bildet im höchst concentrirten Zustande einen sehr sauren Syrup, welcher in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, wenig in Aether löslich ist. Die wässrige Lösung fällt Kalkwasser in weissen Flocken, die in einen Ueberschuss der Säure verschwinden, schlägt Kalk- und Barytsalze nicht nieder, bringt in Bleizuckerlösung einen weissen schweren Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen körnig krystallinisch wird.

und wohl auch Phosphorsäure, nach der Neutralisation aber Weinstein- und Citronsäure zu erkennen geben. Eine weisse Trübung durch Schwefelwasserstoff nach der Neutralisation mit Ammoniak, würde einen Rückhalt von Zinksalz verrathen, welche Verunreinigung vor allen übrigen vermieden werden muss.

§ 42. *Milchsaure Salze.* Die Milchsäure bildet mit den Basen Salze (Salis lactici, Lactates), von denen die meisten in Wasser und auch in Weingeist löslich sind. Die alkalischen Salze sind schwer krystallisirbar. Die Kalk-, Blei- und Silbersalze werden durch die Auflösung irgend eines milchsauren Salzes nicht gefällt, die Eisenoxydsalze werden dadurch nicht geröthet. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich eine weisse Fällung von milchsaurem Quecksilberoxydul.

ACIDUM MURIATICUM.

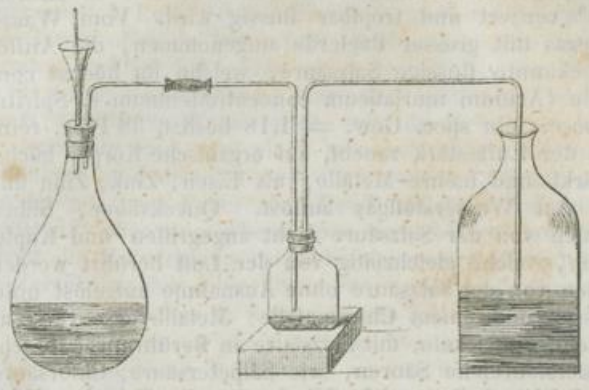
$H^2Cl^2 = 455,129.$

Synonyme. Acidum hydrochloricum s. chlorhydricum, Chloridum hydricum, Spiritus Salis acidus. *Acide muriatique* ou *hydrochlorique.* Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure.

§ 43. *Zusammensetzung und Bildung.* Diese Säure gehört zu den anorganischen sauerstoffreien Säuren, ist in 100 Theilen aus 97,27 Chlor, und 2,73 Wasserstoff dem Gewichte nach, und aus gleichen Theilen beider dem Volum nach zusammengesetzt. Sie erzeugt sich durch unmittelbare Aufeinanderwirkung der einzelnen gasförmigen Elemente, wenn das Gasgemeng der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Im Dunkeln tritt keine Vereinigung ein, im Tageslichte geht sie langsam ohne Explosion, im Sonnenlichte plötzlich mit heftiger Explosion vor sich. In der Natur kommt die Salzsäure selten fertig gebildet vor, und wird gewöhnlich durch Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Chloralkalimetalle erzeugt, indem das Metall sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und sich dann mit der Schwefelsäure zu einem schwefelsauren Salze vereinigt, während das Chlor mit dem anderen Bestandtheile des Wassers, dem Wasserstoff, sich zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure vereinigt. Das Chloralkalimetall, dessen man sich am gewöhnlichsten hierzu bedient, ist das Chlornatrium oder Kochsalz, und zwar wendet man am zweckmässigsten auf 1 MG. trocknem Kochsalz, 2 MG. concentrirte Schwefelsäure an, in runden Zahlen auf 8 Pf. Kochsalz 12 Pf. Schwefelsäure, welche man vorher mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt hat, um eine Erwärmung beim Aufgiessen der Säure auf das Salz zu vermeiden.

Das Kochsalz (8 Pf.) wird in einen Kolben mit langem Halse, welcher in einer Kapelle mit Sand umgeben ist, geschüttet, die Mündung mit einem doppelt durchbohrten, in Wachs getauchten Pfropfen verschlossen und mit nasser Blase dicht verbunden. In die eine Oeffnung des Pfropfens wird hierauf der kurze Schenkel eines zweimal im rechten Winkel gebogenen Glasrohrs behutsam eingedrückt, der zweite längere Schenkel aber in die Oeffnung einer zweimündigen Flasche, worin sich etwa 1 Zoll hoch Wasser befindet, bis auf 2 Zoll vom Boden eingesenkt und luftdicht mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines

steifen Kittes aus Mehl und Wasser befestigt. In die zweite Oeffnung derselben Flasche wird auf ähnliche Weise der kurze Schenkel eines zweiten zweiarmigen Rohres befestigt und zwar so, dass das Knie nur etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll in die Flasche reicht; der lange Schenkel dagegen wird in eine zweite



grössere Flasche, worin sich etwa 8 Pfund destillirtes Wasser befinden, welche aber von diesem Wasser nur etwa bis zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, bis auf 1 Zoll über der Oberfläche des Wassers eingesenkt, die Mündung dieser Flasche aber unverschlossen gelassen. Nachdem alles auf diese Weise vorgerichtet ist, wird in die zweite Oeffnung des Korkes, womit der Kolben verschlossen ist, ein Trichter eingepasst, der durch einen eingeriebenen Glasstab verschlossen werden kann; durch diesen Trichter giesst man nun ein erkaltetes Gemisch aus 12 Pfund concentrirter Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser ein, und verschliesst dann den Trichter mit dem Glasstabe, wobei man noch etwas Säure in den Trichter zurücklässt. Man macht hierauf Feuer unter der Kapelle und steigert es allmälig, bis der Inhalt des Kolbens vollkommen flüssig geworden und die Zersetzung des Kochsalzes vollendet ist. Man nimmt nun die Flasche mit der flüssigen Säure weg und giesst den Inhalt des Kolbens aus, bevor er noch erstarrt.

Der Vorgang bei dieser Operation lässt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$\underbrace{NaCl^2}_{\text{Kochsalz}} + \underbrace{2SO^3H^2O + aq.}_{\text{verd. Schwefelsäure}} = \underbrace{H^2Cl^2}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{NaOH^2O\ 2SO^3 + aq.}_{\text{saures schwefels. Natron}}$$

In der ersteren kleineren Flasche sammelt sich das etwa mit übergegangene, vom Arsengehalt der Schwefelsäure herrührende Chlorarsen, nebst etwas Chloreisen; in die zweite Flasche geht reines Chlorwasserstoffgas über, welches, so wie es die Wasseroberfläche berührt, aufgelöst wird; die Flüssigkeit senkt sich zu Boden und es kommt demnach fortdauernd eine nicht gesättigte Flüssigkeit mit dem Gas in Berührung; hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit, daher ist es gut, die Flasche in eine weite Schüssel zu setzen, und bis zum Niveau der innern Flüssigkeit mit kaltem Wasser zu umgeben. Die gewonnene Säure wird ungefähr 11 Pf. betragen und ein spec. Gew. = 1,16 oder etwas darüber zeigen. — Das in dem Kolben rückständige saure schwefelsaure Natron kann auf dieselbe Weise, wie § 6 angegeben, verwerthet werden.

§ 44. *Eigenschaften.* Die Salzsäure bildet im reinsten Zustande ein farbloses, ätzendes, nicht athembares Gas, welches seinen elastisch-flüssigen Zustand erst unter einem Drucke von 40 Atmosphären bei + 10° verliert und tropfbar flüssig wird. Vom Wasser wird das Salzsäuregas mit grosser Begierde aufgenommen, die Auflösung liefert die bekannte flüssige Salzsäure, welche im höchst concentrirten Zustande (Acidum muriaticum concentratissimum s. Spiritus salis fumans *Glauberi*) ein spec. Gew. = 1,18 besitzt, 38 Proc. reine Säure enthält, an der Luft stark raucht, auf organische Körper höchst corrodirend einwirkt und mehre Metalle, als Eisen, Zink, Zinn unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Quecksilber, Silber, Platin, Gold werden von der Salzsäure nicht angegriffen und Kupfer nur an den Stellen, welche gleichzeitig von der Luft berührt werden. Metalloxyde werden von der Salzsäure ohne Ausnahme aufgelöst unter Bildung von Wasser und einem Chlormetalle; Metallhyperoxyde, als Mennige, Braunstein, entwickeln, mit Salzsäure in Berührung gebracht, Chlor, ebenso sauerstoffreiche Säuren, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure; hierdurch erhalten solche Mischungen die Fähigkeit, Metalle aufzulösen, welche in keinem der einzelnen Bestandtheile auflöslich sind. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder jedem anderen Silbersalz, dieselbe sei noch so verdünnt, verursacht Salzsäure einen käsigen weissen Niederschlag, welcher Chlorsilber (Hornsilber) ist und von Aetzammoniakflüssigkeit, aber nicht von Salpetersäure, aufgelöst wird. Dieselbe Erscheinung findet in quecksilberoydulhaltigen Flüssigkeiten statt, doch ist hier der Niederschlag (Calomel) nicht käseartig, sondern pulverig, und in Aetzammoniak, wie in Salpetersäure unlöslich. Auch in einer concentrirten Bleiauflösung erzeugt Salzsäure einen weissen Niederschlag (Chlorblei), welcher in vielem Wasser sich wieder auflöst. Ausserdem zerlegt die Salzsäure die meisten pflanzensauren Salze, dann die kohlensauren, phosphorsauren, borsauren und chlorsauren Salze, die meisten Cyanmetalle (blausauren Salze) und Schwefelmetalle, die letzteren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; mit salpetersauren Salzen entwickelt sie unter gegenseitiger Zerlegung salpetrige Säure und Chlor, aber nur beim Erwärmen.

§. 45. *Acidum muriaticum purum officinale.* Die medicinische Salzsäure ist eine verdünnte Auflösung von Salzsäuregas in Wasser, besitzt ein spec. Gew. zwischen 1,11 und 1,12 und enthält 22—24 Proc. reine Säure (die medicinische Salzsäure der österreichischen Pharmacopöe, Spiritus salis acidus s. Acidum muriaticum dilutum, ist schwächer und enthält bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. von 1,070 nur 14 Proc. Säure); sie ist eine wasserhelle, farblose, vollkommen flüchtige, nicht rauchende Flüssigkeit, von erstickendem sauren Geruch und ätzendem sauren Geschmack, und besitzt alle übrigen Eigenschaften der höchst concentrirten Säure, nur im schwächeren Maasse. — Sie wird mit noch mehr Wasser verdünnt, als inneres und äusseres Heilmittel angewandt.

Bereitung. Man bereitet die medicinische Salzsäure entweder auf in § 43 beschriebene Weise, und durch Verdünnen der gewonnenen reinen concentrirten Säure mit destillirtem Wasser bis zum gesetzlichen

spec. Gewicht, oder auch durch zweckmässige Reinigung der im Handel vorkommenden rohen concentrirten Salzsäure. Man giesst in eine, geräumige Flasche 5 Pfund Wasser und 15 Pfund rohe Salzsäure, wirft etwa 1 Loth Schwefeleisen in groben Stücken hinein und lässt das Ganze offen in freier Luft stehen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat. Man giesst hierauf in eine Retorte, welche bis zu $\frac{4}{5}$ gefüllt werden kann, klar ab, spült den Hals der Retorte mit etwas destillirtem Wasser nach, setzt die Retorte ins Sandbad, bedeckt sie ganz mit Sand, legt einen grossen wohlgereinigten Schwefelsäureballon vor, und destillirt nun ohne weitere Lutirung etwa $\frac{3}{4}$ des Ganzen bei mässigem Feuer ab. Das Destillat ist wasserklar, farblos, und besitzt das oben angegebene spec. Gewicht. — Das Schwefeleisen veranlasst die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und hierdurch wieder die Zersetzung der schwefligen Säure, die Entfernung des Chlors und des Arsens, welches in keiner rohen Salzsäure fehlt.

§ 46. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Salzsäure durch den Geruch und bei grosser Verdünnung, wo kein Geruch wahrnehmbar ist, an dem in § 44. beschriebenen Verhalten gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydulauflösung. Die Stärke einer käuflichen Säure, d. h. ihr Gehalt an reiner ungebundener Säure, lässt sich nicht immer genau mittelst des spec. Gewichts ermitteln, da eine solche Säure leicht mit Substanzen vermengt sein kann, welche zwar auf das spec. Gewicht, aber nicht auf die Säurewirksamkeit influiren, z. B. mit Kochsalz. In solchem Falle kann man die Untersuchung folgendermaassen anstellen: man wägt in einem geräumigen Becherglase 500 Gran von der im 2ten Theil beschriebenen gebläuten acidimetrischen Flüssigkeit, anderseits in einem andern Glase 500 Grane von der fraglichen Säure ab, und setzt nun von letzterer zur ersteren unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe in kleinen Portionen so lange zu, bis die blaue Farbe in Roth nüancirt. Man wägt, wie viel von der Säure verbraucht worden, und berechnet als Säuregehalt dieser verbrauchten Menge 21,21 Grane freie reine Säure. Gesetzt man habe 237 Grane Säure verbraucht, so muss der procentische Säuregehalt der fraglichen Säure sein: $\frac{21,21 \times 100}{237} = 8,95$.

Die Reinheit giebt sich kund

a. durch Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der im vorigen § gegebenen Beschreibung,

b. durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit der 4fachen Menge klarem Schwefelwasserstoffwasser. — Eine dunkle Trübung verräth eine Verunreinigung mit irgend einem durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung fällbaren Metall (vgl. Th. II.); ein citrongelber Niederschlag, welcher in Aetzammoniak löslich ist, deutet auf Arsenik, dessen Gegenwart am unzweideutigsten nach der Methode von *Marsh* ermittelt wird. Eine gelblich weisse Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, und verräth, wenn sie gleich beim Vermischen beider Flüssigkeiten eintritt, entweder

Eisen, in welchem Falle die Säure mehr oder weniger gelblich gefärbt erscheint, und nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine grünlich schwarze Farbe annimmt — oder

Chlor, dann wirkt die Säure auflösend auf Gold, wenn sie mit reinem Blattgold digerirt wird, und Zinnchlorürlösung zeigt in der vom Gold abgegossenen Säure die Gegenwart dieses Metalles an. Sie ertheilt auch einer heiss bereit-

teten Auflösung von Stärkemehl in Wasser, wozu einige Tropfen aufgelöstes reines Jodkalium zugesetzt worden, eine röthliche oder violette Färbung; auch bringt eine solche Säure, nachdem sie mit etwas aufgelöstem salzsauren Baryt versetzt und die Mischung wieder klar geworden, in einer klaren Lösung von Chlorbarium in wässeriger schwefeliger Säure sogleich eine Fällung von schwefelsaurem Baryt hervor (vgl. das Folgende) — oder endlich

schwefelige Säure, welche speciell daran erkannt wird, dass die Säure, nachdem sie zuvor mit einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Baryt versetzt und von dem etwa entstandenen Niederschlage klar abgegossen ist, durch Zusatz von reinem Chlorwasser weiss getrübt wird. Auch bringt eine solche Säure auf blankem Kupfer einen dunklen Fleck von Schwefelkupfer hervor. — Die erstere Reaction beruht nämlich darauf, dass schwefelige Säure und Chlor sich unter Mitwirkung des Wassers wechselseitig verwandeln in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure ($SO^2 + Cl^2 + H^2O = H^2Cl^2 + SO^3$), welche letztere nun auf das Chlorbaryum die gewöhnliche Reaction ausübt; die 2te Reaction wird dadurch bedingt, das Salzsäure, schwefelige Säure und metallisches Kupfer sich wechselseitig verwandeln in Schwefelkupfer, Chlorkupfer und Wasser.

c. Durch Ungetrübtbleiben beim Eintröpfeln einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Baryt — das Gegentheil deutet auf Schwefelsäure.

§ 47. *Salzsäure und Metalloxyde.* Beim Zusammenbringen von Chlorwasserstoffsäure mit oxydirten Basen findet eine wechselseitige Zerlegung statt, deren Resultat Wasser und ein Chlormetall ist. Die sogenannten salzsauren Salze (Sales muriatici, Hydrochlorates) sind demnach keine wirklichen Salze (Verbindungen einer Säure mit einer Base), sondern binäre Verbindungen von Chlor mit sauerstoffreien Metallen, und so besteht z. B. das Kochsalz (salzsaures Natron, Chlornatrium) nicht aus Salzsäure und Natron, sondern aus Chlor und Natrium. Die meisten dieser Verbindungen (Chloride, Chlorüre, Chloreta) sind in Wasser auflöslich, und aufgelöstes salpetersaures Silber bringt in der Auflösung ebenso einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, wie in reiner Salzsäure, wesshalb die Silberlösung auch dazu dient, die Gegenwart eines Chlormetalls (salzsauren Salzes) in irgend einer Flüssigkeit zu entdecken. Auch in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten und in nicht allzu verdünnten Bleiauflösungen verursachen die sogenannten salzsauren Salze weisse Niederschläge, von denen der erstere (Calomel) in Aetzammoniak und in Salpetersäure unlöslich ist, der letztere aber (Chlorblei) sich in vielem Wasser auflöst. Bei Abfassung von Heilmittelformeln muss man demnach das Zusammenbringen von Salzsäure, wie von salzsauren Salzen mit Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalzen vermeiden.

ACIDUM NITRICUM.

$N^2O^5 = 677.036$.

Synonyme. Acidum azoticum s. septicum, Spiritus Nitri acidus. Aqua fortis. *Acide nitrique* ou *azotique*. Salpetersäure.

§ 48. *Zusammensetzung und Bildung.* Die Salpetersäure ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs und besteht in 100 Thei-

len aus 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff, doch kann sie niemals in dieser reinen Form isolirt dargestellt werden, sondern sie enthält in ihrer concentrirtesten Form immer 1 MG. oder 14 Proc. chemisch gebundenes Wasser, welches gleichsam das Band bildet, das die Elemente zusammenhält. Unmittelbar können Stickstoff und Sauerstoff niemals zu Salpetersäure verbunden werden, sondern es ist immer nothwendig, dass das eine oder das andere der beiden Elemente in statu nascenti sich befinde und zwar bei gleichzeitiger Gegenwart einer Base, wie dieses z. B. bei dem gewöhnlichen Salpetersäurebildungsprozess (§ 407) der Fall ist. In der Natur, besonders im Mineralreiche, wird die Salpetersäure nicht selten fertig gebildet angetroffen, aber nicht frei, sondern mit Basen verbunden in Form von salpetersauren Salzen und man bedient sich dieser letzteren, besonders des salpetersauren Kalis und des salpetersauren Natrons, zur Darstellung derselben im isolirten Zustande, indem man nämlich das eine oder das andere von diesen Salzen in einem Destillations-Apparate mit Schwefelsäure übergiesst und bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Im Grossen bedient man sich gusseiserner Destillationsgefässe, diese sind entweder den Destillirblasen ähnliche eiserne Töpfe mit irdenen Helmen, oder liegende eiserne Cylinder, unter denen das Feuer unmittelbar angebracht wird. Im Kleinen, wie z. B. in pharmaceutischen Laboratorien, werden gläserne Retorten und Sandkapellen angewandt, gleichzeitig aber doppelt soviel Schwefelsäure als im ersten Falle, weil dadurch die Zersetzung des salpetersauren Salzes bedeutend erleichtert wird.

§ 49. *Bereitung.* a. Man schüttet in eine trockene Retorte, welche von den darin zu behandelnden Substanzen bis zu ungefähr $\frac{3}{4}$ angefüllt werden kann, 12 Theile (Pfund) gereinigten Kalisalpeter (absolute Reinheit ist nicht erforderlich) und darauf mit Hilfe eines langen Glasrohrs ebensoviel concentrirte (englische) Schwefelsäure, setzt nun die Retorte mit möglichst nach unten gebogenem Halse in eine Sandkapelle, so dass ungefähr 1 — $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch Sand darunter steht und überschüttet nun die Retorte ganz mit Sand, indem man durch einen Kranz von Lehm das Zurückfliessen desselben zu verhindern sucht. Man legt eine Vorlage vor, so dass der Hals der Retorte bis in die Wölbung reicht und erwärmt dann die Kapelle allmälig durch untergemachtes Feuer. Wenn ungefähr $\frac{1}{2}$ Pfund Flüssigkeit überdestillirt ist, nimmt man die Vorlage hinweg und lässt 1 — 2 Tropfen aus der Retorte in etwas stark verdünnte salpetersaure Silberoxydlösung fallen — findet keine Trübung statt, so ist die Säure rein und man legt eine neue reine, vorher etwas erwärmte Vorlage vor. Man setzt die Destillation fort, so lange als noch bei mässigem Feuer etwas überdestillirt. Wenn dieses nicht mehr stattfindet, lässt man den Apparat erkalten. Das Destillat wird 6—$6\frac{1}{2}$ Theile (Pfund) betragen und besteht aus höchst concentrirter Salpetersäure ($H^2O\ N^2O^5$), welche durch etwas salpetrige Säure gelb gefärbt ist. Durch gelinde Erwärmung kann diese leicht ausgetrieben werden. Ist es nicht darum zu thun, höchst concentrirte Säure zu erhalten, so kann man die Condensation des Destillats dadurch sehr erleichtern, dass man in dem Recipienten etwas Wasser vorschlägt.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:

$$\overset{\text{Salpeter}}{\overline{KO\ N^2O^5}} + \overset{\text{Schwefelsäure}}{\overline{2\,H^2O\ SO^3}} = \overset{\text{Salpetersäure}}{\overline{H^2O\ N^2O^5}} + \overset{\text{saures schwefels. Kali}}{\overline{KOH^2O\ 2SO^3}}.$$

Der zuerst übergegangene Antheil ist mehr oder weniger bedeutend mit Chlor (wenn nämlich der Salpeter Kochsalz enthielt) und salpetriger Säure verunreinigt, und kann zu gewissen Zwecken, wo solche Verunreinigung nicht schadet, wie z. B. zur Verwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid, benutzt werden. —

Der Rückstand in der Retorte ist saures schwefelsaures Kali, welches sehr gut zur Bereitung von Essig benutzt werden kann, doch ist es zu diesem Zwecke erforderlich, dass alle Salpetersäure daraus entfernt sei; dieses geschieht nun, wenn man die Masse in der Retorte noch so lange erhitzt (natürlich nach Entfernung der die überdestillirte reine Säure enthaltenden Vorlage), bis alle rothen Dämpfe verschwunden, worauf man die Retorte erkalten lässt und nach dem Zerschlagen derselben den erstarrten Salzkuchen herausnimmt. Das saure schwefelsaure Kali lässt sich auch auf die Weise verwerthen, dass man es in einem Porzellangefässe in 2 Theilen heissem Wasser löst und die Lösung dann mit 2 Theilen heissem Wasser verdünnt und erkalten lässt. Es krystallisirt neutrales schwefelsaures Kali, während eine sehr saure Mutterlauge zurückbleibt, welche anstatt Schwefelsäure zum Auflösen von Eisen oder Zink Behufs der Darstellung von Oxyd benutzt werden kann.

b. Auch mit Hilfe der im Handel zu sehr billigem Preise vorkommenden rohen Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., welche gewöhnlich mit etwas Salzsäure und Schwefelsäure verunreinigt ist, lässt sich eine reine Salpetersäure bereiten.

Zu diesem Behufe füllt man eine Retorte $\frac{3}{4}$ voll mit dieser Säure, setzt die Retorte in ein Sandbad, bedeckt sie ganz mit Sand, legt einen Kolben vor, und destillirt bei mässigem Feuer, bis ungefähr $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ des Ganzen überdestillirt ist. Man nimmt nun die Vorlage hinweg und lässt das Nachtröpfelnde in etwas stark verdünnte salpetersaure Silberoxydlösung fallen; wird diese noch getrübt (was übrigens bei Anwendung einer rohen Säure von der angegebenen Stärke kaum der Fall sein dürfte), so muss der abgenommene Kolben von Neuem vorgelegt und mit der Destillation noch einige Zeit lang fortgefahren werden, bis das Destillirende Silberlösung nicht weiter trübt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wechselt man die Vorlage mit einer neuen geräumigen und reinen, und setzt die Destillation ohne Lutirung fort, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{5}$ vom Ganzen in der Retorte übrig ist. Das Destillat hat ein spec. Gew. = 1,35, enthält nahe 52 Proc. Wasser und kann nun beliebig verdünnt werden. —

Diese Reinigungsmethode beruht auf dem Umstand, dass Salpetersäure und Salzsäure im concentrirten Zustande sich wechselseitig zerlegen in salpetrige Säure und Chlor, welche, als leichter flüchtig, als die Salpetersäure, zuerst entweichen. Wendet man eine schwächere Säure an, so geht die Zerlegung weit langsamer vor sich, und die Ausbeute an reiner Säure ist weit geringer.

c. Wird bei der Darstellung der Salpetersäure auf dieselbe Menge salpetersauren Kali's nur halb so viel concentrirte Schwefelsäure, als in der obigen Vorschrift, angewandt, so ist zur vollständigen Zersetzung des Salpeters eine bis zum Glühen des Capellenbodens gesteigerte Hitze erforderlich, und man erhält ein dunkelorangegelbes, ähnlich gefärbte dicke Dämpfe ausstossendes Destillat, welches den Namen rothe rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans s.

nitroso-nitricum) führt und eine Auflösung von salpetersaurer salpeteriger Säure (Untersalpetersäure) in Salpetersäurehydrat ist. Die Entstehung dieser Säure beruht nämlich darauf, dass anfangs nur die Hälfte des Salpeters unter Austreibung von einfach gewässerter Salpetersäure zerlegt wird, während in der Retorte ein Gemisch aus salpetersaurem Kali und doppelt-schwefelsaurem Kali sich bildet. Bei gesteigerter Temperatur tritt auch zwischen diesen beiden Salzen eine Reaction ein, es wird auch die zweite Hälfte des Salpeters zerlegt, und neutrales schwefelsaures Kali gebildet; das hierbei ausgetriebene Salpetersäurehydrat erleidet aber durch die hohe Temperatur eine theilweise Zerlegung in Sauerstoff, welcher in Gasform entweicht, und in salpetrige Säure, welche mit dem unzersetzt gebliebenen Antheile der Salpetersäure die sogenannte Untersalpetersäure (Acidum hyponitricum) N^2O^4 oder $N^2O^5 + N^2O^3$ constituirt, und sich in der im ersten Stadium der Einwirkung übergegangenen höchst concentrirten Salpetersäure auflöst. — Bei dieser Operation ist eine gute Abkühlung der Vorlage und gute Lutirung der Fugen mittelst fetten Glaserkittes nothwendig. Die Vorlage muss tubulirt sein und in dem Tubus ein Ableitungsrohr für die nicht condensirbaren gasigen Producte angebracht sein. In der Retorte bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück.

Bei der Bereitung der Salpetersäure im Grossen unter Anwendung von gusseisernen Gefässen wird zur Zerlegung des salpetersauren Salzes ebenfalls nur 1 MG. concentrirte Schwefelsäure angewandt, wobei allerdings immer ein Verlust an Salpetersäure eintritt, welcher indess mehr als hinreichend durch das Ersparniss an Zeit, Feuerungskosten, Apparat und durch die leichtere Verwerthung des Rückstandes getragen wird. Das Destillat wird in grossen irdenen Vorlagen, worin eine gewisse Menge Wasser sich befindet, aufgefangen, was schon eine theilweise Entfärbung durch die hierbei stattfindende Zerlegung der Untersalpetersäure ($3N^2O^4 = 2N^2O^5 + N^2O^2$) zur Folge hat. Durch Erwärmung wird die Entfärbung vollendet.

§ 50. *Acidum nitricum purum officinale.* Die medicinische Salpetersäure ist schwächer, enthält 73 Proc. Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,20. Sie wird durch Verdünnung der nach einer der beiden im Vorhergehenden beschriebenen Methoden gewonnenen concentrirteren Säure mit einer genugsamen Menge destillirten Wassers bereitet, stellt in diesem Zustande eine wasserhelle, farblose, vollkommen flüchtige, nicht rauchende Flüssigkeit dar, von eigenthümlichem Geruch, ätzendem sauren Geschmack, färbt die Haut und andere thierische Gewebe gelb und wirkt auf die meisten organischen Substanzen höchst corrodirend, Kleesäure, Aepfelsäure, Kohlensäure, Blausäure oder auch anderweitige ganz eigenthümliche Verbindungen erzeugend *). Viele

*) Ein in mehren Beziehungen interessantes Product der Art ist die Pierinsalpetersäure, Acidum nitropicricum (*Welter's* Bitter, Kohlenstickstoffsäure), welche aus der Einwirkung der Salpetersäure auf sehr viele vegetabilische und animalische Stoffe entsteht. Der Indigo liefert am meisten davon, daher man sich auch gewöhnlich desselben zur Gewinnung dieser Säure bedient, doch darf sie nicht mit der Indigsalpetersäure oder Indigsäure (Acidum nitroanilicum) verwechselt werden, welche das Product der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ist, und im Verlaufe des Prozesses selbst in Pierinsäure verwandelt wird. Man gewinnt die letztere Säure folgendermaassen: man erhitzt in einem geräumigen Kolben mit weitem Halse 12 Theile reine Salpetersäure von 1,22 bis nahe zum Sieden und trägt nun in die heisse Säure 1 Theil höchst fein zerriebenen besten Indigs in kleinen Portionen allmählig ein, welcher mit heftigem

Metalle (Blei, Wismuth, Kupfer, Silber (in der Wärme), Quecksilber) werden von der Salpetersäure unter Erzeugung eines niederen Oxyds des Stickstoffs, in den meisten Fällen Stickoxyd, welches an sich ein farbloses Gas ist, sich aber in Berührung mit der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in röthlich gelbe Dämpfe von salpetriger Säure umwandelt, oxydirt und aufgelöst. Gold und Platina werden nicht angegriffen. Das sogenannte Königswasser (Aqua regis, Acidum muriatico-nitricum), dessen man sich zum Auflösen der beiden letzteren Metalle bedient, ist ein Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure; das eigentliche Medium solvens darin ist Chlor, welches durch Einwirkung der Salpetersäure aus der Salzsäure entwickelt wird, Zinn und Antimon werden von der Salpetersäure oxydirt, aber nicht aufgelöst; Zink und Eisen werden von der officinellen Salpetersäure mit grosser Heftigkeit unter gleichzeitiger vollständiger Desoxydation eines Theils der Salpetersäure und des Wassers aufgelöst, wobei die Auflösung auch salpetersaures Ammoniak enthält, indem Stickstoff und

---

Aufbrausen und unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst wird. Wenn nachdem aller Indigo eingetragen, bei weiterem Erhitzen keine weitere Gasentwicklung mehr stattfindet, lässt man die Flüssigkeit erkalten, wobei die Picrinsalpetersäure in gelben glänzenden Krystallen anschiesst. Diese werden mit kaltem Wasser abgewaschen, und noch einmal zum Umkrystallisiren in wenigem heissen Wasser aufgelöst. Die saure Mutterlauge setzt beim Verdünnen mit Wasser eine bedeutende Menge eines braunen Stoffes ab, die zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in kochendem aufgelöst, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt wird, wodurch man noch mehr Säure erhält. Bisweilen geschieht es, dass sich beim Erkalten der Salpetersäure nichts absetzt und dass man die Picrinsäure nur durch Verdünnen mit Wasser erhält. — Die erhaltene krystallisirte Säure ist übrigens noch nicht hinlänglich rein, man sättigt daher ihre Auflösung in kochendem Wasser mit kohlensaurem Kali und lässt das Kalisalz anschiessen, wovon beim Abdampfen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, welches aber noch einmal umkrystallisirt werden muss Das also gewonnene reine picrinsalpetersaure Kali wird in wenigem kochenden Wasser aufgelöst, und mit Schwefel-, Salpeter-, oder Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, worauf die Säure nach dem Erkalten anschiesst. Sie wird mit wenigem kalten Wasser abgewaschen. Von 4 Th. Indigo erhält man 1 Theil Picrinsalpetersäure.

Die reine Säure bildet gelbe, stark glänzende Krystalle, röthet Lacmuspapier, und schmeckt äusserst bitter, woher ihr früherer Name Indigbitter (die Indigsalpetersäure schmeckt weit weniger bitter, und bildet auch weisse Nadeln); sie schmilzt in der Wärme und lässt sich unverändert sublimiren; in offener Luft schnell erhitzt, entzündet sie sich mit Flamme, aber ohne Explosion, und hinterlässt Kohle. Mit Phosphor oder Kalium erwärmt, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. Sie ist in kaltem Wasser wenig, weit bedeutender in kochendem mit tiefgelber Farbe löslich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mineralsäuren, Chlor und Jod üben keine zersetzenden Einwirkungen auf sie aus. Nach *Dumas* entspricht die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Picrinsal etersäure den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{12}H^{6}N^{6}O^{14}$, welche *Berzelius* analog den Aethersäuren (§ 83), also zusammenpaart $(C^{12}H^{4}N^{2}O^{3})\ N^{2}O^{5} + H^{2}O\ N^{2}O^{5}$. – Von den picrinsalpetersauren Salzen mit alkalischer Basis ist das Kalisalz allein in kaltem Wasser sehr schwer löslich, es bedarf nämlich davon 260 Theile zur Auflösung. *Liebig* hat daher auch eine Auflösung von Picrinsalpetersäure in Alkohol als Reagens für Kali vorgeschlagen; in der That wenn die Auflösung eines Kalisalzes so verdünnt ist, dass eine Platinchloridauflösung keine Fällung in derselben bewirkt, so wird noch durch die spiritnöse Auflösung der Picrinsalpetersäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht. Das picrinsalpetersaure Kali ist als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber empfohlen worden.

Wasserstoff sich im Momente des Freiwerdens zu Ammoniak vereinigen. Stark verdünnte Salpetersäure löst Zink unter Entwickelung von Stickoxydulgas (Lustgas) auf. Ausserdem zerlegt die Salpetersäure die Salzverbindungen der meisten übrigen Säuren, indem sie sich der Basen bemächtigt und jene frei macht. Aus den sogenannten salzsauren Salzen entwickelt sie in der Wärme, unter gegenseitiger Zerlegung, Chlor und salpetrige Säure, daher auch eine Mischung aus Salpetersäure und einem salzsauren Salze Gold und Platin auflöst.

§ 51. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Salpetersäure als solche an den röthlich gelben Dämpfen, welche sie in Berührung mit Kupferfeile entwickelt.

Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch Farblosigkeit — eine gelbe Färbung deutet auf salpetrige Säure;

b. durch Ungetrübtbleiben beim Zusatze von salpetersaurem Silber einerseits, und von salzsaurem Baryt anderseits, nachdem sie vorher mit der doppelten bis dreifachen Wassermenge verdünnt worden. — Das Gegentheil verräth im ersten Falle Salzsäure, im zweiten Schwefelsäure.

c. durch Ausbleiben jeder Trübung beim Vermischen der mit Aetzammoniakflüssigkeit neutralisirten Säure mit Schwefelwasserstoffwasser.

§ 52. *Salpetersaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Salpetersäure die salpetersauren Salze (Sales nitrici, Nitrates), deren Zusammensetzung im neutralen Zustande der Formel $RO + N^2O^5$, worin R das Basenradical bezeichnet, entspricht; sie sind sämmtlich mehr oder weniger leicht im Wasser löslich und können daran erkannt werden, dass sie mit Kupferfeile gemischt und in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt alsbald röthlich-gelbe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln. Mit Kohlenpulver geben sie eine Mischung, welche sich bei Annäherung eines glühenden Körpers entzündet und mit Funkensprühen verbrennt (verpufft). Sehr kleine Mengen irgend eines salpetersauren Salzes kann man auch auf die Weise entdecken, dass man etwas reine concentrirte Schwefelsäure auf ein Uhrglas giesst, dann dazu ein Körnchen von dem zu prüfenden Salze und darauf einige Tropfen concentrirter schwefelsaurer Eisenoxydullösung zusetzt. — Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich das Gemisch braun oder roth. Es entsteht nämlich eine Verbindung von Stickoxyd, welches in dem gegenwärtigen Falle aus der Salpetersäure durch die desoxydirende Wirkung eines Theils des Eisenoxydulsalzes erzeugt worden ist, mit dem rückständigen Eisenoxydulsalze, der diese Farbe eigenthümlich ist. Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht die Färbung nicht, weil alles Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt wird. In solchem Falle muss man die Probe verdünnen.

ACIDUM OXALICUM.

$C^2O^3 = 450,24.$

Synonyme. Acidum Acetosellae, Acidum Sacchari, Acidum carbonosum. *Acide oxalique.* Kleesäure, Oxalsäure, Zuckersäure (vgl. § 41).

§ 53. *Vorkommen und Zusammensetzung.* Die Kleesäure kommt im Pflanzenreiche fertig gebildet vor, in grösster Menge ist sie im Sauerklee (Oxalis Acetosella), mit Kali zu einem sauren Salze ver-

bunden, enthalten, woher sie auch den Namen erhalten hat. In vielen Wurzeln, so in der Rhabarber, und in manchen Flechtenarten findet sie sich in Verbindung mit Kalk. Kleesaurer Kalk kommt ausserdem auch als Bestandtheil mancher Blasensteine vor. Künstlich wird sie erzeugt durch Einwirkung sowohl von Salpetersäure, als auch von caustischem Kali auf viele organische Stoffe, als: Zucker, Gummi, Stärkemehl, in höherer, jedoch bei Anwendung von Aetzkali nicht 200° übersteigender, Temperatur. Im wasserleeren Zustande ist sie in 100 Theilen aus 33,76 Kohlenstoff und 66,24 Sauerstoff zusammengesetzt. Ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel C^2O^3, das der krystallisirten Säure ist $= C^2O^3 + 3\ H^2O = 790,31$.

§ 54. *Eigenschaften.* Die krystallisirte Säure, so wie sie im Handel vorkommt, erscheint in wasserhellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen, welche 42,6 Procent Wasser enthalten, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, in warmer Luft unter Verlust von $\frac{2}{3}$ des Wassergehalts zu Pulver zerfallen und sehr stark sauer schmecken. Sie verdampft beim Erhitzen ohne Rückstand unter theilweiser Zersetzung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne diese zu schwärzen und zerfällt dabei in ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas. Der trocknen Destillation unterworfen zerfällt sie in Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Wasser und Ameisensäure, doch beträgt die Menge der letzteren nur wenig. — Die wässrige Lösung der Kleesäure ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche Lakmuspapier nicht röthen, wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salzsauren Baryt getrübt, giebt mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak einen blassbläulichen Niederschlag, mit Gypslösung eine weisse Trübung, welche durch concentrirten Essig nicht verschwindet und auf der, der Oxalsäure besonders eigenthümlichen, Eigenschaft beruht, den meisten Kalksalzen den Kalk zu entziehen, und damit eine höchst unlösliche Verbindung (oxalsauren Kalk) einzugehen.

§ 55. *Erkennung.* Man erkennt und unterscheidet die Kleesäure im krystallisirten Zustande von jeder anderen krystallisirten Pflanzensäure am leichtesten durch ihr Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, wobei sie zuerst in ihrem Krystallwasser schmilzt, dann ohne alle Verkohlung sich verflüchtigt. In Auflösung erkennt und unterscheidet man sie von jeder anderen flüssigen oder aufgelösten Säure durch das im vorigen § beschriebene negative Verhalten gegen Lakmuspapier, Schwefelwasserstoffwasser und Barytlösung, und durch das positive Verhalten gegen schwefelsaures Kupferoxydammoniak und Gypswasser; besonders sind die beiden letzteren Reagentien als positive characteristische Erkennungsmittel für die Kleesäure zu betrachten.

§ 56. *Kleesaure Salze.* Mit den Alkalien, Erden und den basischen Oxyden der schweren Metalle bildet die Kleesäure die kleesauren oder oxalsauren Salze (Sales oxalici, Oxalates) $= RO + C^2O^3$, von denen nur diejenigen in Wasser löslich sind, welche ein Alkali zur Basis haben oder einen grossen Ueberschuss von Säure enthalten. Auch hat die Kleesäure die Eigenschaft, sich mit den Alkalien im Uebermaass zu verbinden und saure Salze zu bilden, welche sich

schwieriger in Wasser lösen als die neutralen. Das saure Kalisalz ist unter dem Namen Sauerkleesalz (Oxalium), wegen seines Vorkommens im Sauerklee, bekannt und wird besonders in der Färberei angewandt, und um Tinten- und Rostflecke aus Papier und Zeugen wegzubeitzen (§ 411.) *)

ACIDUM PHOSPHORICUM.

$P^2O^5 = 892,310.$

Synonyme. Acidum Ossium s. Phosphori. *Acide phosphorique.* Phosphorsäure.

§ 57. *Vorkommen und Zusammensetzung.* Diese Säure, welche in Verbindung mit Kalk einen Hauptbestandtheil der Knochen ausmacht, sich auch im Mineralreich in Verbindung mit mehren anderen Basen vorfindet, wird auch künstlich erzeugt durch Oxydation des Phosphors an der Luft oder mittelst Salpetersäure und besteht im wasserleeren Zustande aus 44 Phosphor und 56 Sauerstoff, entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen $P^2O^5 = 892,310$. Wird der Phosphor in trockner Luft verbrannt, so ist die gewonnene Phosphorsäure wasserfrei und starr, geschieht die Oxydation in feuchter Luft oder mittelst Salpetersäure, so ist die gebildete Phosphorsäure

---

*) Unter den oxalsauren Salzen sind besonders das oxalsaure Ammoniumoxyd, und das oxalsaure Aethyloxyd (Oxaläther) in theoretischer Beziehung interessant, durch die merkwürdigen Producte, zu deren Entstehung sie unter gewissen Verhältnissen Anlass geben. Das oxalsaure Ammoniumoxyd (N^2H^8O, C^2O^3 oder N^2H^6, C^2O^3, H^2O) enthält die Bestandtheile von 1 MG. Cyan (C^2N^2) und 4 MG. Wasser ($4\,H^2O$) und kann auch, wie *Döbereiner* gezeigt, unter gewissen Verhältnissen darin zerlegt werden. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt es Wasser, dann Ammoniak, darauf sublimirt kohlensaures Ammoniak, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Cyangas, und gleichzeitig sublimirt sich ein fester Körper, zu 4 bis 5 Procent vom Gewichte des angewandten Salzes, und in der Retorte bleibt etwas Kohle. Den neuen Körper hat *Dumas* Oxamid genannt; durch Waschen mit kaltem Wasser und nachheriges Auflösen in kochendem Wasser kann es vollkommen rein in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers gewonnen werden, welches in Aether, Weingeist und kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas löslich ist, und dessen Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2N^2H^4O^2$ entspricht. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser, noch schneller bei Gegenwart von sauren und basischen Körpern wird es allmälig unter Assimilation von Wasserbestandtheilen (H^2O) in Ammoniak und Oxalsäure zerlegt. Derselbe Körper entsteht ebenfalls, wenn Oxaläther (oxalsaures Aethyloxyd $= C^4H^{10}O$, C^2O^3) mit wässerigem Ammoniak geschüttelt wird, dabei verwandelt sich das Aethyloxyd unter Aufnehmen von Wasserbestandtheilen in Alkohol ($C^4H^{12}O^2$). Wendet man anstatt des wässerigen Ammoniaks geistige Ammoniaklösung an, so ist der Erfolg in sofern ein anderer, als das Oxamid im Bildungsmomente sich mit einem Antheile noch unzersetzt vorhandenen Oxaläthers zu einem Körper eigenthümlicher Art vereinigt, welchen *Dumas* Oxamethan, *Mitscherlich* Aetheroxamid, und *Berzelius* oxalsaures Aethyloxyd-Oxamid genannt haben. Es bildet farblose, durchsichtige fettglänzende Blätter, schmilzt in der Hitze und destillirt unverändert über, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Beim Sieden der wässerigen Lösung wird es zerlegt in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd. Mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht, zerlegt es sich augenblicklich in Alkohol und Oxamid. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^6H^{14}N^2O^6$ oder $C^4H^{10}O$, $C^2O^3 + C^2N^2H^4O^2$.

wasserhaltig und tropfbar flüssig. Die Oxydation mittelst Salpetersäure ist der gewöhnlichere Weg, welchen man zur Darstellung reiner Phosphorsäure einschlägt, eine etwas minder reine wird durch Zerlegung der Knochen gewonnen.

§ 58. *Bereitung. a. mittelst feurigen Verbrennens des Phosphors* (Acidum phosphoricum per ignitionem paratum). Man giesst auf den Boden einer grossen flachen Porcellanschüssel etwas destillirtes Wasser, stellt ein kleines flaches Schälchen (eine Art Tuschnäpfchen) in die Mitte der Schüssel und darin ein Stückchen Phosphor etwa 10 Gran schwer und entzündet den Phosphor durch Berührung mit einem erhitzten Glasstab. Man stürzt nun eine grosse tubulirte Glasglocke (an deren Stelle auch eine grosse Flasche mit abgesprengtem Boden) über die Schüssel, doch so, dass sie nicht vollkommen durch das Wasser gesperrt ist, indem man auf der einen Seite einen Glasstab oder einen Porcellanspatel unterschiebt. Sobald das Phosphorstückchen fast erloschen ist, hebt man die Glocke behutsam etwas in die Höhe und legt mittelst eines Porzellanlöffelchens ein zweites Stück Phosphor in das Schälchen, welches sich alsbald von selbst entzündet. Man fährt so fort, bis aller Phosphor, welchen man zur Säuerung bestimmt hat, verbraucht ist. Man hebt hierauf die Glocke in die Höhe, nimmt das Schälchen hinweg, spühlt die inneren Wandungen der Glocke mit etwas reinem Wasser in die Schüssel ab und giesst den Inhalt derselben in ein tarirtes Glas. Man spült die Schüssel mit soviel Wasser nach, als erforderlich ist, damit die Flüssigkeit das 12fache vom Phosphor betrage. — Die also gewonnene flüssige Säure enthält frisch bereitet einfach gewässerte Phosphorsäure ($H^2O\,P^2O^5$), denn sie bringt in essigsaurer Silberoxydlösung einen weissen Niederschlag ($AgO\,P^2O^5$) hervor und ebenso auch in aufgelöstem essigsauren Baryt ($BaO\,P^2O^5$); Eiweissauflösung wird dadurch ebenfalls in weissen Flocken niedergeschlagen.

Durch längeres Aufbewahren, noch schneller beim Erhitzen verwandelt sich die einfach gewässerte Phosphorsäure durch innigere Aneignung von Wasser in 3fach gewässerte Säure ($3\,H^2O + P^2O^5$), welche nun Eiweisslösung ungetrübt lässt und in essigsaurer Silberlösung einen gelben Niederschlag ($3\,AgO + P^2O^5$) hervorbringt. Wird die also metamorphosirte Säure verdunstet und die Erhitzung zuletzt bis zum Rothglühen gesteigert (wobei in offenen Gefässen viel Säure verdampft), so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase (Acidum phosphoricum glaciale), welche eben das reine Phosphorsäuremonohydrat ($H^2O\,P^2O^5$) ist, und abermals das obige Verhalten zeigt, welches es ebenfalls bei längerem Aufbewahren im aufgelöstem Zustande und noch schneller beim Kochen der Auflösung wieder verliert (vergleiche § 59). In Folge des selten fehlenden Arsengehalts des Phosphors ist die eben beschriebene Phosphorsäure durch arsenige Säure verunreinigt, daher sie vor der medicinischen Anwendung, wie unter *c* angegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden muss.

b. mittelst dunkeler d. h. langsamer Oxydation des Phosphors (Acidum phosphoricum per deliquium). Man steckt Phosphorstangen in etwas weite Glasröhren, welche man an dem einen Ende durch Ausziehen über der Lampe etwas verengert hat, um das Durchfallen der Stangen

zu verhindern, und stellt die Röhren in einem Trichter auf, welcher in der Oeffnung einer Flasche, worin sich etwas Wasser befindet, gestellt wird. Um den Staub abzuhalten, bedeckt man das Ganze mit einer Glocke, ohne dass jedoch der freie Zutritt der atmosphärischen Luft gehindert ist. Der Phosphor absorbirt allmälig den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft und verwandelt sich in eine flüssige Säure, welche in das Glas herabfliesst. Wollte man die Phosphorstangen ohne Glasröhren in den Trichter stellen, so würden sie sich bald bis zur Entzündung erhitzen.

Die so gewonnene Säure ist keinesweges reine Phosphorsäure, sondern ein Gemeng aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure, welches man früher phosphatige Säure nannte. Sie schlägt das Silber und Quecksilber aus ihren Auflösungen metallisch in Gestalt eines grauen Pulvers nieder. Durch Erhitzen mit einem kleinen Zusatze von Salpetersäure kann sie vollständig oxydirt werden und verhält sich dann wie die gelöste dreifach gewässerte Säure.

c. mittelst durch Salpetersäure bewirkter Oxydation des Phosphors (Acidum phosphoricum purum Ph. Bor.). Man giesst in einen etwas langhalsigen Kolben von gutem weissen Glase mit flachem Boden, welcher das 4 – 5fache von den darin zu behandelnden Substanzen zu fassen vermag, eine Mischung aus $1\frac{1}{2}$ Pfund Salpetersäure von 1,22 und $\frac{1}{2}$ Pfund destillirtem Wasser, setzt dazu $\frac{1}{4}$ Pfund Phosphor, welchen man vorher mit destillirtem Wasser etwas abgewaschen hat, verschliesst dann den Kolben lose durch Einsetzen eines Porcellantrichters, dessen Oberfläche wiederum mit einem Porcellanschälchen bedeckt ist, und setzt ihn auf das Sandbad, am besten auf das einen Finger hoch mit Sand bedeckte Digestorium des Kapellenofens S. 52. Man giebt Feuer und erhält das Ganze im mässigen Kochen, bis aller oder fast aller Phosphor aufgelöst ist; sollte die Einwirkung zuweilen zu rasch werden, so kann man diesem bald dadurch Einhalt thun, dass man den Kolben vorsichtig in die Höhe hebt, und etwas mehr Sand unter demselben häuft. Nach geschehener Auflösung giesst man den erkalteten Inhalt des Kolbens in eine geräumige gut glasirte Porcellanschaale, setzt diese tief in den Sand, und lässt bei guter Hitze weiter verdunsten. Sobald die dicke Flüssigkeit in Wallung geräth, und rothgelbe Dämpfe von salpetriger Säure sich zu entwickeln beginnen, muss man wohl Acht haben, um die Schaale sogleich aus dem Sande herauszuheben und entfernt vom Ofen auf einen erwärmten Ziegelstein zu setzen, sobald das Aufwallen sehr heftig und stürmisch wird. Nachdem diese Periode vorüber ist, erscheint nun die Säure als eine vollkommen ungefärbte, ölähnlichfliessende Flüssigkeit, welche keine sauren Dämpfe weiter ausstösst. Man lässt etwas erkalten, giesst ungefähr 1 Pfund warmes destillirtes Wasser zu, und leitet nun, wenn alles gleichmässig aufgelöst ist, Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruches ein. Dieses entwickelt man aus Schwefeleisen mittelst verdünnter Schwefelsäure, und gebraucht dabei eine etwas lange und aufsteigende gebogene Glasleitungsröhre, damit die mechanisch mit aufgerissenen Schwefelsäuretheilchen sich darin ablagern und zurückfliessen können. Man stellt die Schaale lose bedeckt, 24 Stunden bei Seite, filtrirt hierauf durch

ein vorher mit warmem destillirten Wasser ausgewaschenes Filter von weissem Fliesspapier, und verdünnt das Filtrat mit einer hinreichenden Menge Wassers bis zum beliebigen specifischen Gewichte. Man erhält das 12fache vom angewandten Phosphor an flüssiger Säure von 1,135. Zuweilen erleidet diese Säure bei der Uebersättigung mit Aetzammoniak eine geringe Trübung, was von einem geringen Kieselsäuregehalt, aus den angewandten Glasgefässen abstammend, herrührt. Eben so ist darin auch stets eine geringe Menge Ammoniak enthalten. Beide Einmengungen können keine fehlerhafte Beschaffenheit der Säure begründen, da sie einerseits nicht wohl umgangen werden können, anderseits zu geringfügig sind, um auf die Wirksamkeit des Praeparats zu influiren.

d. durch Ausscheidung aus Knochenasche. (Acidum phosphoricum depuratum Ph. bor., Acid. phosphoricum commune Ph. austr.) Ein irdener Topf von einer der Menge der darin zu behandelnden Stoffe angemessenen Grösse wird in eine Kapelle oberhalb einer zollhohen Sandlage gestellt und mit Sand bis zur Höhe des Kapellenrandes umgeben. In diesen Topf werden hierauf 30—40 Pfund Wasser, und dann dazu 10 Pfund concentrirte Schwefelsäure gegossen, endlich 12 Pfund gepulverte weiss gebrannte Knochen mittelst eines hölzernen Stockes allmälig eingerührt. Man giebt Feuer in den Ofen und erhält die Masse unter öfterem Umrühren 24—36 Stunden in Digestion. Nach Verlauf dieser Zeit schöpft man die Mischung in einen Spitzbeutel von weisser Leinwand und befördert durch öfteres Aufrütteln das Ablaufen der Flüssigkeit. Der Rückstand im Spitzbeutel wird in den Topf zurückgegeben, abermals mit einer gleichen Portion Wasser eingerührt, und dieses von Neuem auf den Spitzbeutel gegeben. Diese schwächere Flüssigkeit kann nun entweder zur Behandlung einer neuen Portion Knochenpulvers angewandt werden, oder wenn man nichts mehr davon in Arbeit zu nehmen beabsichtigt, mit dem ersten Filtrat vermischt werden. Die sauren Flüssigkeiten werden in einer Porcellanschaale im Sandbade, oder bei grosser Menge in einem kupfernen Kessel über freiem Feuer, bis auf etwa 12 Pfund verdunstet, dieser Rückstand wird in ein geräumiges Gefäss (Schwefelsäureballon), worin sich gegen 40—50 Pfund starker Weingeist befinden, gegossen, das Ganze wohl umgerührt, und nun ablagern gelassen. Man giesst etwas von der klaren Flüssigkeit ab, und prüft sie mit Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist: entsteht hierdurch eine Trübung, so setzt man zum Ganzen eine verhältnissmässige Menge von derselben Schwefelsäure zu, schüttelt abermals wohl unter einander, lässt wieder absetzen und prüft abermals. Wenn endlich die Flüssigkeit durch Schwefelsäure nicht ferner getrübt wird, sondern vielmehr etwas freie Schwefelsäure enthält, wird sie klar abgegossen, der Bodensatz auf einen Spitzbeutel gegeben, der Rückstand von Neuem mit 10 Pfund Weingeist angerührt, abermals auf den Spitzbeutel zurückgegossen und endlich nach vollständigem Abtropfen die sämmtlichen sauren geistigen Lösungen in Flaschen gefüllt und durch mehrere Tage zum vollständigen Abklären bei Seite gestellt. Die vollkommen klare Flüssigkeit wird nun in eine blankgescheuerte kupferne Destillirblase gegossen, der Weingeist abdestillirt, die rückständige wässerige Säure mit einem

Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, abermals 12–24 Stunden hingestellt, (um die Abscheidung des Kupfers und des Arseniks als Schwefelkupfer und Schwefelarsenik zu veranlassen), dann von Neuem mit Schwefelwasserstoff angeschwängert, (um die Wiederoxydation des Schwefelkupfers während des Filtrirens zu verhindern) endlich filtrirt. Das Filtrat wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt genau ausgefällt, filtrirt, und in einer Porcellanschaale im Sandbade so weit verdunstet, bis es in einen dicken schwarzen Syrup verwandelt ist. Dieser wird mit reinem Wasser wieder verdünnt, von den kohligen Theilen durch Filtration getrennt, mit 1–2 Unzen Salpetersäure vermischt, und abermals verdunstet, bis der Inhalt der Schaale das Ansehen eines farblosen, öligen, keine sauren Dämpfe ausstossenden Syrups darbietet, welchen man nach dem Erkalten mit hinreichendem Wasser verdünnt. — Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass sie beim Vermischen mit Weingeist eine geringe Trübung in Folge eines kleinen Rückhaltes von phosphorsaurem Kalk erleidet. Dieser rührt aber daher, dass in der geistigen Lösung etwas ätherphosphorsaurer Kalk verbleibt, welcher beim Verdunsten bis zur Syrupdicke von Neuem in phosphorsaures Salz verwandelt wird. Nicht selten ist auch eine geringe Spur Eisen vorhanden, welche veranlasst, dass die mit Aetzammoniak neutralisirte Säure durch Schwefelwasserstoff eine schwach grünliche Färbung erhält.

§ 59. *Eigenschaften.* Die medicinische Phosphorsäure der Preuss. Pharmacopoe soll ein spec. Gewicht = 1,125 bis 1,135 besitzen, und enthält demzufolge 19 bis 20 Procent reine Säure. Die medicinische Phosphorsäure der österreichischen Pharmacopoe ist weit schwächer und enthält bei einem spec. Gewicht von 1,050 nur etwa 12 Procent reine Säure. Sie ist eine farb- und geruchlose, nicht ätzende Flüssigkeit von saurem Geschmack, löst keine edelen Metalle auf, und Kupfer nur an den Stellen, welche gleichzeitig von der Luft berührt werden; Zink und Eisen werden davon unter Entwickelung von phosphorhaltigem Wasserstoffgas aufgelöst. Die gleichzeitige Anwendung von Phosphorsäure und metallischem Eisen in Pillenform ist daher nicht allein ganz uncorrect, sondern auch im höchsten Grade Widerwillen erregend und kann wohl auch sehr üble Nachtheile für den Kranken zur Folge haben. Jedenfalls ist, wo beide Mittel indicirt sind, die unmittelbare Anwendung des phosphorsauren Eisens weit vorzuziehen *). — In Auflösungen von essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt die Phosphorsäure weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge; mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak erzeugt sie einen blaugrünen Niederschlag. Ausserdem zersetzt

*) Bei Anwendung der Phosphorsäure in Pillenform pflegen die Aerzte gewöhnlich glasige Phosphorsäure zu verordnen; diess ist aber durchaus unpraktisch wegen der grossen Hygroscopität und Zähigkeit derselben, in Folge dessen sie sich schwer genau abwägen, zertheilen und mit der übrigen Masse vermischen lässt. Es ist besser, dafür das dreifache von der gewöhnlichen flüssigen Säure zu verordnen unter Beobachtung nachstehender Formel: ℞ Acidi phosphorici q. l., evapora in mortario fictili ad mellis spissioris consistentiam, dein adde etc.

auch die flüssige Phosphorsäure die meisten organisch-sauren Salze, indem sie die Säure abscheidet und sich mit der Base vereinigt.

Die flüssige Phosphorsäure kann, wie schon erwähnt, durch Eindampfen und fortgesetztes Erhitzen so weit concentrirt werden, dass sie beim Erkalten zu einer harten, farblosen, durchsichtigen Masse erstarrt, welche noch 9 Procent Wasser enthält, den Namen glasige Phosphorsäure *(Acidum phosphoricum glaciale)* führt, geruchlos ist, sehr sauer schmeckt, in der Rothglühhitze schmilzt, und endlich in Gestalt eines dicken, weissen Rauches gänzlich verdampft, wenn die Schmelzung in offenen Gefässen von Platin oder Gold vorgenommen wird; silberne oder irdene Gefässe werden angegriffen. An der Luft zieht sie leicht Feuchtigkeit an und zerfliesst, überhaupt ist sie in Wasser und auch in Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Mit Kohle geglüht, liefert sie Phosphor.

Lässt man auf nassem Wege bereitete Phosphorsäure bei einer 180°C. nicht übersteigenden Temperatur so lange verdunsten, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt werden kann: so bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher auf 1 MG. Phosphorsäure 3 MG. Wasser enthält $= P^2O^5 + 3\ H^2O$ und bei der Vereinigung mit Basen dieses Wasser ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Anzahl von MG. fixer Basis vertauscht. In ihren Verbindungen mit Alkalien nimmt sie vom Alkali entweder 3 MG, oder 2 MG. und 1 MG. Wasser, oder 1 MG. und 2 MG. Wasser auf; die beiden ersteren Verbindungen reagiren alkalisch, die dritte reagirt sauer; alle drei verursachen in Auflösungen schwerer Metalloxyde Niederschläge, welche Verbindungen sind von 1 MG. Phosphorsäure mit 3 MG fixer Basis; der Silberniederschlag ist schön citrongelb. Eiweissauflösung wird durch diese Säure nicht getrübt. *Berzelius* nennt sie cPhosphorsäure; sie ist auch Paraphosphorsäure genannt worden. — Wird eine wässerige c Phosphorsäure verdampft und die Erhitzung dabei bis zu einer Temperatur von 213° C. gesteigert, so bleibt eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 2 MG. Wasser zurück, welche, wenn sie sich mit Basen vereinigt, dieses Wasser entweder ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Menge fixer Basis vertauscht. Die auflöslichen Salze dieser Säure, welche 2 MG. fixer Basis enthalten, sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, und werden gebildet entweder durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure und der Base, oder durch Glühen der 2 MG. fixer Basis enthaltenden c phosphorsauren Salze, wo in der Hitze das basische Wasser entweicht, ohne beim Auflösen im Wasser wieder aufgenommen zu werden. Diejenigen, worin 1 MG. fixer Basis und 1 MG. Wasser enthalten sind, reagiren sauer. Beide Arten von Salzen verursachen in Auflösungen schwerer Metalle die Fällung von Verbindungen aus 2 MG. fixer Basis und 1 MG. Säure. Der Silberniederschlag ist weiss und erdig, und entsteht ebenfalls, wenn die freie Säure in Silberlösung getröpfelt wird. Eiweisssolution wird von der Säure nicht gefällt. *Berzelius* nennt diese Modification bPhosphorsäure, auch ist sie Pyrophosphorsäure genannt worden. — Wird die b Phosphorsäure noch weiter bis zum Rothglühen erhitzt, so verliert sie noch $\frac{1}{3}$ Wasser, und es bleibt eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 1 MG. Wasser zurück. Diese, in Wasser aufgelöst, verursacht in Silberlösung einen weissen, in der Wärme klebrigen Niederschlag, welcher eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 1 MG. Silberoxyd ist; Eiweisssolution wird davon in dicken weissen Flocken coagulirt. Die alkalischen Salze dieser Säure werden gebildet durch Glühen der entsprechenden sauren b- und cphosphorsauren Salze, wobei im 1 Falle 1, im

2ten 2 MG. basisches Wasser entweichen. Das zurückbleibende Salz enthält auf 1 MG. Säure 1 MG. Basis, giebt mit Wasser eine neutrale Auflösung, und verursacht in den Auflösungen schwerer Metalloxyde Niederschläge, welche ähnlich zusammengesetzt sind. Die Niederschläge, welche dadurch in Baryt- und Kalklösung hervorgebracht werden, werden durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Aus diesem Grunde erhält man aus kalkhaltiger geglühter Phosphorsäure nach Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von einem löslichen Kalksalz sogleich keinen Niederschlag, wohl aber nach mehreren Stunden oder Tagen in dem Maase, als die darin enthaltene durch die Glühhitze modificirte Säure allmählig in die beiden vorhergenannten Modificationen übergeht. *Berzelius* nennt diese Säure a Phosphorsäure, insofern sie das Produkt aus der unter Feuerentwickelung vorsichgehenden unmittelbaren Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff ist. *Graham*, der genaue Erforcher dieser drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, hat sie Metaphosphorsäure genannt. In Wasser aufgelöst geht die a Phosphorsäure allmählig in b- und endlich in cPhosphorsäure über. Durch Glühen mit Alkalien wird aus allen a phosphorsauren Salzen, je nach der Menge des Alkali's, entweder b oder c phosphorsaures Alkali gebildet. Von der Seite 32 berührten *Dulong*'schen Ansicht von der Constitution der Säuren ausgehend, erklärt *Graham* die eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten der Phosphorsäure auch auf die Art, dass er die einzelnen Modificationen derselben als eben soviele selbständige Säuren betrachtet, gebildet durch Verbindung dreier verschiedener nicht isolirbarer Radicale mit resp. einem, zwei oder drei Aequiv. Wasserstoff, welcher in den resp. Salzen durch entsprechende Aequiv. von Metallen ersetzt ist. Demzufolge wäre:

aPhosphorsäurehydrat $(H^2O + P^2O^5) = H + P^2O^6$
bPhosphorsäurehydrat $(2\,H^2O + P^2O^5) = H^2 + P^2O^7$
cPhosphorsäurehydrat $(3\,H^2O + P^2O^5) = H^3 + P^2O^8$

§ 60. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Phosphorsäure als solche, einerseits an dem Nichtgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff, anderseits an dem schön citrongelben Niederschage, welcher entsteht, wenn zu einer Auflösung von salpetersaurem Silber etwas von der zu prüfenden Säure zugesetzt, und die Mischung dann vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt wird. Frisch geglühete glasige Phosphorsäure giebt unter denselben Verhältnissen einen weissen Niederschlag, verliert aber, nachdem sie einige Zeit aufgelöst gewesen, dieses besondere Verhalten wieder. Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch Farb- und Geruchlosigkeit — Phosphorgeruch verräth phosphorige Säure, womit besonders die durch freiwillige langsame Oxydation des Phosphors an der Luft erhaltene Säure verunreinigt ist; auch verursacht eine solche Säure in Silberauflösung einen schwarzgrauen Niederschlag, bestehend aus metallischem Silber und Phosphorsilber;

b. durch Nichtgeröthetwerden von Lakmuspapier durch die sich beim Erhitzen der Säure in einem Probircylinder über der Weingeistlampe entwickelnden Wasserdämpfe — das Gegentheil würde die Gegenwart einer flüchtigen Säure, als Salzsäure, Salpetersäure verrathen;

c. durch Ungetrübtbleiben beim Zutröpfeln einer verdünnten Lösung von salzsaurem Baryt — ensteht eine weisse Trübung, die durch mehr zugesetzte Phosphorsäure nicht verschwindet, so ist Schwefelsäure vorhanden;

d. durch vollkommene Indifferenz gegen Schwefelwasserstoffgas — entsteht dagegen in der mit Schwefelwasserstoff angeschwängerten Säure bald oder auch

erst nach einigen Stunden ein gefärbter*) Niederschlag: so zeigt dieser metallische Verunreinigungen an, und namentlich Arsenik, einen nicht seltenen Gemengtheil des Phosphors, wenn der Niederschlag gelb und in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit löslich ist;

e. durch Wirkungslosigkeit auf einen bei Luftabschluss damit erwärmten blanken Streifen von Kupferblech und von Silberblech — ein dunkeles Anlaufen des ersteren würde entweder phosphorige oder arsenige Säure, ein theilweises Aufgelöstwerden des letzteren, was durch nachherigen Zusatz von Salzsäure zu erkennen, würde Salpetersäure zu erkennen geben.

f. durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit Weingeist, und bei der Neutralisation mit Ammoniak (man vergleiche das in dieser Beziehung bei der Bereitung der einer und der anderen Säure § 58. am Schluss Angeführte.

§ 61. *Phosphorsaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Phosphorsäure die phosphorsauren Salze (Sales phosphorici, Phosphates), von denen nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich sind, und daran erkannt werden, dass salpetersaures Silber in ihrer Auflösung einen gelben Niederschlag verursacht, welcher sowohl in freier Säure als auch in Aetzammoniak löslich ist. Die phosphorsauren Salze geben ausserdem noch mit allen Salzen Niederschläge, mit deren Basen die Phosphorsäure unlösliche Verbindungen eingeht, so mit Baryt-, Kalk-, Bittererde-, Blei-, Eisen- und Quecksilbersalzen; sämmtliche Niederschläge sind in Salpetersäure und, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls, auch in überschüssiger Phosphorsäure löslich. — Um in einem in Wasser unlöslichen Salze die An- oder Abwesenheit der Phosphorsäure zu ermitteln, erwärmt man es in fein gepulvertem Zustande mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, verdünnt dann das Gemenge mit alkoholisirtem Weingeist, filtrirt, setzt etwas Wasser zu, lässt den Weingeist verdunsten, neutralisirt den sauren Rückstand mit Aetzammoniak und prüft die klare Flüssigkeit mit aufgelöstem salpetersauren Silber. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein gelber Niederschlag.

ACIDUM PYROXYLICUM.

Synonyme. Acidum pyrolignosum s. ligni empyreumaticum, Acetum Lignorum empyreumaticum. *Acide pyroxylique ou Vinaigre de bois.* Holzsäure, Holzessig.

§ 62. *Bildung und Bestandtheile.* Wenn nicht flüchtige organische Körper, welche im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, in einem verschlossenen Destillirapparate, also bei Ausschluss der Luft, allmälig der Wirkung einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, so tritt eine Entmischung ein, in deren Folge die oben genannten Elemente sich in anderer Weise zu flüchtigen Verbindungen mannigfaltiger Art vereinigen, welche sich in dem

*) Eine milchweisse Trübung entsteht nämlich jedenfalls, und rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

erkalteten Recipienten zu tropfbaren Flüssigkeiten condensiren, oder, wenn sie nicht condensirbar sind, durch die in dieser Absicht offen gelassene Oeffnung in die Luft entweichen. Was von dem Kohlenstoffgehalte der erhitzten organischen Körper nicht in die Zusammensetzung der flüchtigen Entmischungsproducte eingegangen ist, bleibt als Kohle zurück.

Die condensirten flüchtigen Entmischungsproducte, deren vorwaltender Bestandtheil Wasser ist, reagiren alkalisch, wenn der entmischte Körper sehr stickstoffreich war, wie es mit den meisten organischen Körpern thierischen Ursprungs der Fall ist, indem der Stickstoff sich grösstentheils mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt hat, welches in Verbindung mit den gleichzeitig entstandenen Säuren, Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, sich in dem Wasser löst. Eine geringe Menge des Stickstoffs ist mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Vereinigung getreten und bildet Blausäure. Man nennt in solchen Fällen die alkalisch-reagirende ammoniakalische Flüssigkeit rohe empyreumatische Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammonii carbonici pyroleosi). — Ist der, der Erhitzung unterworfene organische Körper entweder stickstofffrei oder enthält doch nur wenig davon (wie z. B. Holz), so reagiren die condensirten Flüssigkeiten in Folge vorwaltender Essigsäure sauer, und man nennt in diesem Falle das gewonnene Destillat brenzliche Essigsäure oder Holzessig (Acidum pyrolignosum). Es enthält derselbe übrigens ausser Wasser, Essigsäure und Ameisensäure noch mehrere neutrale geistige Producte, von denen einige in letzter Zeit vielfältig studirt worden sind. Zu diesen letzteren gehören besonders ein eigenthümlicher Alkohol (Holzalkohol, Holzgeist) und eine eigenthümliche Aetherart (Mesit), welche zusammengemengt die Hauptbestandtheile des sogenannten Holzspiritus ausmachen, der in manchen Gegenden in so grosser Menge gewonnen wird, dass man ihn als Brennmaterial anstatt des Weingeistes anwendet. Durch Vermittelung dieser beiden Substanzen und der Essigsäure finden sich im Holzessig mehre Substanzen (darunter Kreosot § 433.) des gleichzeitig mit ihm sich erzeugenden brenzlichen Oels (Oleum Ligni empyreumaticum) vor, welche an und für sich in einer wässrigen Flüssigkeit wenig oder gar nicht löslich sind. Da überdiess stickstoffhaltige Stoffe im Holze selten fehlen, so sind auch deren Entwicklungsproducte, Ammoniak und Blausäure, stets in grösserer oder geringerer Menge im Holzessig vorhanden, letztere findet sich jedoch nur im frischen vor; wie den überhaupt dieses Mittel als ein Gemenge betrachtet werden muss, dessen Mischung, in Bezug auf absolute und relative Quantität der Bestandtheile, grossen Schwankungen unterworfen ist, je nach der Art und Weise der Gewinnung und je nach der Dauer und Art der Aufbewahrung. — Der rohe Holzessig (Acidum pyrolignosum crudum) soll mindestens soviel Säure enthalten, dass 16 Theile davon hinreichen 1 Theil kohlensaures Kali zu neutralisiren; der Gehalt an Kreosot beträgt gegen 12 Procent. Die rectificirte Holzsäure (Acidum pyrolignosum rectificatum) durch Rectification des rohen Holzessigs aus einer kupfernen Blase mit zinnernem Helm und Kühlapparat gewonnen, unterscheidet sich von der rohen durch gerin-

geren Gehalt an Essigsäure und brenzlichem Oele und grösseren Gehalt an Holzgeist, ist heller von Farbe und von geringerem spec. Gewichte. Dem Zutritte der Luft und des Lichtes ausgesetzt, färben sich beide dunkler und lassen braune Flocken fallen, was auf eine allmälige Entmischung deutet. — Beide Präparate besitzen ein ausgezeichnetes fäulnisswidriges Vermögen; Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, trocknet nachher an der Luft ohne zu faulen, wird aber dabei hart, zähe und ungeniessbar. Sie wirken in grösseren Dosen innerlich genommen giftig, doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das eigentliche giftige Princip zu isoliren.

Holzgeist. Der im Vorhergehenden erwähnte Holzgeist, welchen man durch fractionirte Destillation des Holzspiritus über Kalkhydrat, Chlorcalcium u. s. w. rein gewinnt, ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von einem zugleich ätherartigen und alcoholähnlichen Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,798 bei + 20°, sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 60 — 65°. Er ahmt in seinem Verhalten dem Weinalcohol so genau nach, dass man dasselbe fast durchgängig a priori voraussagen kann. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C H^4 O$, welche in Bezug auf dessen spec. Gew. im gasförmigen Zustande 2 Volumen desselben gleich sind. Sein MG. schliesst aber wahrscheinlich 4 Vol. oder 2 Atome davon ein, und muss demnach durch $C^2H^8O^2$ dargestellt werden. Ueber die Art und Weise, wie diese Elemente zu binären Verbindungen zusammengepaart sein dürften, herrschen ähnliche abweichende Meinungen, wie in Betreff des Weinalkohols (vgl. §. 534).

Von einigen Chemikern wird der Holzgeist als das Byhydrat einer polymerischen Varietät des Doppelt-Kohlenwasserstoffs ($= C^2H^4 + 2 H^2O$) betrachtet, welches den Namen Methylen, von μεθυ, Wein und υλη Holz, erhalten hat, von andern wieder als das Monohydrat eines organischen Oxyds, dessen Radical C^2H^6 ist, und analog dem Ausdrucke Aethyl, Methyl genannt ist, angesehen. Das Natürlichste ist aber wohl, ihn für eine neutrale ternaire Zusammensetzung zu halten, welche, ebenso wie der Weinalcohol, je nach den Verhältnissen, deren Einflüssen sie unterworfen wird, durch Umsetzung der Atome das Verhalten der einen oder der anderen der oben bezeichneten binairen Verbindungen darbietet, ohne doch im isolirten Zustande also constituirt zu sein. — Unter ähnlichen Verhältnissen, wie der Weinalkohol absorbirt 1 MG. Holzalkohol 4 MG. Sauerstoff und verwandelt sich in $C^2H^2O^2 + 3 H^2O$, d. h. in dreifach gewässerte Ameisensäure. — Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt er, dem Weinalcohol ähnlich, in Wasser und einen Körper, dessen Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen C^2H^6O entspricht und welcher in seinen Verhältnissen dem Weinäther ($C^4H^{10}O$) so nachahmt, wie der Holzalkohol dem Weinalkohol, daher er auch dem entsprechend Holzäther (Methyloxyd) genannt wird.

Holzäther. Der Holzäther ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, vollkommen neutral, aber fähig, ebenso wie der Weinäther sich in statu nascenti mit vielen Säuren zu sauren und neutralen Aethersalzen zu vereinigen, von denen die ersteren den Aethersäuren, die letzteren den zusammengesetzten Aetherarten entsprechen; doch geht auch das Methyloxyd mit mehren Säuren neutrale Verbindungen ein, die mit dem Aethyloxyd keine neutrale Verbindungen hervorbringen, so mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Eine

derartige Aetherart, der Holz-Essigäther (essigsaures Methyloxyd) $= C^2H^6O + C^4H^6O^3$, findet sich in Holzspiritus, folglich auch im Holzessig, in grosser Menge fertig gebildet und kann daraus in reiner Form abgesondert werden. Es ist dieselbe Substanz, welche von *Reichenbach* Mesit genannt wurde.

Das Merkwürdigste übrigens in diesen Verhältnissen des Holzäthers sind die interessanten Beispiele von Isomerismus, zu denen sie Anlass geben. Der Holzäther selbst besitzt bei allen seinen physischen und chemischen Abweichungen doch dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der Weinalcohol; der Holzessigäther ist procentisch genau so wie der Wein-Ameisenäther und der Holz-Ameisenäther genau so wie die höchst concentrirte Essigsäure (§ 6.) zusammengesetzt — Wenn aber diese merkwürdigen Verschiedenheiten sich aus keiner anderen Ursache, als aus einer durch die verschiedenen Kräfte, unter deren Einflüssen die Verbindungen vor sich gehen, bedingten, abweichenden Anordnung und Gruppirung der kleinsten Theile (Atome) der constituirenden Elemente ableiten lassen, so zeigen sie anderseits zur Genüge, dass es unzulässig sei, die chemische Constitution solcher Verbindungen aus der bekannten Zusammensetzungsweise ihrer Zersetzungsproducte abzuleiten und deren mannigfaltiges isolirtes Auftreten unter allen Umständen dieser supponirten Constitution gemäss zu erklären. Viele evidente Beispiele begründen es vielmehr als eine unzweifelhafte Thatsache, dass Körper, welche unter dem Einflusse gewisser Kräfte eine eigenthümliche chemische und physische Gestaltung darbieten, diese sogleich mit einer ganz verschiedenen vertauschen, wenn jene Kräfte aufhören wirksam zu sein (*a*), während andere allerdings darin noch beharren und zwar entweder dauernd (*b*), oder so lange, als die in den Körpern unter jenen Einflüssen erregten eigenthümlichen Beziehungen zu den unwägbaren Potenzen (Wärme und Elektricität) fortwähren (*c*), indem diese letzteren, wie noch andere Thatsachen beweisen, auch nach aufgehobener Ursache nur allmälig in die dem isolirten Körper eigenthümliche Gestaltung übergehen und somit auch eine allmälige Aenderung in der Anordnung seiner Elemente veranlassen (*d*). Diesem entsprechend halte ich dafür, dass der Körper, welchen wir im isolirten Zustande Holzäther nennen, rücksichtlich seiner chemischen Constitution ein anderer ist, als derjenige, welchen wir in Verbindung mit Säure Methyloxyd nenen, sich zu diesem etwa so wie Cyansäurehydrat zu Cyamelid verhält und dass die Bildung desselben aus Holzalcohol nicht durch Ausscheidung von schon gebildetem, sondern von durch den Einfluss der in Wirksamkeit gesetzten Kräfte erst erzeugtem Wasser bedingt werde. (vgl. § 85.).

(a) Die an Wasser gebundene Kleesäure (Kleesäurehydrat $= C^2O^3 + H^2O$) zerfällt in dem Momente, wo derselben mittelst concentrirter Schwefelsäure das Wasser entzogen wird, in Kohlensäure (CO^2) und Kohlenoxyd (CO) — Das Aethyloxyd ($= C^4H^{10} + O$) verwandelt sich im Momente seiner Trennung von der Schwefelsäure, wofern es dabei kein Wasser antrifft, in Aether ($= C^4H^{10}O$) — Das Amoniumamalgam zerfällt, so wie es aus dem Bereiche der elektrischen Kette tritt, in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

(b) Ameisensaures Ammoniak ($N^2H^8O + C^2H^2O^3$) verwandelt sich bei einer gewissen Temperatur in vierfach gewässerte Blausäure ($H^2N^2C^2 + 4H^2O$) — Maleinsäurehydrat verwandelt sich innerhalb einer gewissen Temperatur in Fumarsäurehydrat von gleicher procentischer Zusammensetzung mit ersterem. — Die Itaconsäure erleidet unter ähnlichen Verhältnissen eine Umwandlung in Citraconsäure. Diese neuen Producte behalten alle den gewonnenen Zustand bei, auch nachdem die Temperaturverhältnisse, unter deren Einflusse sie hervorgerufen worden sind, aufgehört haben zu sein.

(c) Cyamelid ($C^2N^2H^2O^2$) der trockenen Destillation unterworfen verwandelt sich in Cyansäurehydrat ($C^2N^2O + H^2O$), welches überdestillirt, sich aber nach kurzer Zeit unter heftiger Wärmeentwickelung wieder in Cyamelid verwandelt. — Lässt man reines was-

serfreies Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden, bei + 2° sich in eine durchsichtige ätherartige, bei + 94° siedende Flüssigkeit (Elaldehyd) von genau derselben Zusammensetzung wie das Aldehyd, verwandeln.

(d) Blankes Eisen in rauchende Salpetersäure getaucht, bleibt nicht allein unangegriffen sondern erhält auch die Fähigkeit, eine Zeitlang der Einwirkung einer verdünnten Salpetersäure zu widerstehen, von der es ohne jene vorangegangene Berührung sogleich würde aufgelöst worden sein.

§ 63. Anderweitige als Heilmittel in Anwendung gekommene empyreumatische Producte sind folgende.

a. Aqua empyreumatica. Man gewinnt dieses Präparat am zweckmässigsten, indem man zu rohen Holzessig, soviel mit Wasser zu einer Milch zerrührte Schlemmkreide oder auch weisse Magnesia zusetzt, bis alle saure Reaction verschwunden, die neutrale Mischung dann absetzen lässt, das Klare in einen Destillirapparat bringt und bei gelindem Feuer vorsichtig $\frac{2}{3}$ überdestillirt. Das Präparat ist anfangs klar und wasserhell, färbt sich aber allmälig bräunlich und lässt braune Flocken fallen. Es enthält alle flüchtigen Gemengtheile der rectificirten Holzsäure, mit Ausnahme der sauren, welche in Verbindung mit Kalk im Destillationsgefässe zurückgeblieben sind. Wird zur Abstumpfung der Säure Aetzkalk angewandt, so erhält man ein weit weniger wirksames Präparat, da hierdurch auch das meiste Kreosot, welches der wesentlich wirksame Bestandtheil des empyreumatischen Wassers zu sein scheint, zurückgehalten wird. — Von ähnlicher Beschaffenheit wie die Aqua empyreumatica, sind die mit den Namen Aqua (balsamica arterialis) Binellii und Liquor haemostaticus bezeichneten Mittel.

b. Oleum empyreumaticum. Man erhält bei der trocknen Destillation organischer Körper gleichzeitig mit dem alkalischen oder sauren wässrigen Destillate auch ein mehr oder weniger dickes theerartiges Oel, welches alkalisch reagirt, wenn die entmischte Substanz ein stickstoffhaltiger thierischer Körper (getrocknetes Blut, Horn, Knochen, Muskelfleisch) war, und sauer, wenn es ein stickstofffreier oder doch ein sehr stickstoffarmer vegetabilischer Körper (z. B. Holz) war. Das sogenannte Oleum animale s. Cornu Cervi crudum ist ein brenzliches Oel der ersteren, das Oleum betulinum (Birkenöl, Birkentheer, Dagget, ebenso das Oleum ligni fossilis (Braunkohlenöl) sind empyreumatische Oele der zweiten Art. Beide Arten sind übrigens ebenso wie die wässrigen brenzlichen Flüssigkeiten, deren Begleiter sie sind, sehr gemengte Producte, welche im Allgemeinen wohl dieselben Gemengtheile nur in abweichenden relativen Verhältnissen enthalten. Mehrere von diesen Gemengtheilen sind isolirt dargestellt und näher untersucht worden, doch ist bis jetzt nur das Kreosot (§ 433), wovon der Buchenholztheer 20—25 Proc. enthalten soll, Gegenstand medicinischer Anwendung geworden.

Unterwirft man die rohen empyreumatischen Oele einer wiederholten behutsamen Rectification, so gelangt man dahin, ein vollkommen farbloses, sehr dünnflüssiges Destillat zu erhalten, welches ebenfalls ein Gemeng aus mehren flüchtigen Oelen (Kreosot, Picamar, Eupion, Kapnomor u. m. a.) von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen ist, und in Berührung mit der Luft mehr

oder weniger schnell sich bräunt. Das sogenannte Oleum animale aethereum Dipp'elii ist ein derartiges Gemenge.

c. *Pyrothonidum* (gebildet von πυρ Feuer und οθονη Leinwand) oder Liquor pyroleosus e linteo paratus. Man bereitet dieses Mittel, indem man in einer engmündigen irdenen Schaale Baumwolle oder Leinwand anzündet und das sich entwickelnde Feuer durch Hinzulegen von neuem Material so lange nährt, bis die zu verarbeitende Quantität des letzteren verbraucht ist. In der Schaale, die man zur Mässigung der Erhitzung in einer zweiten mit kaltem Wasser umgiebt, bleibt eine schmierige extractartige Masse zurück, welche mit destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und zur Extractconsistenz abgedampft, das Pyrothonid darstellt.

d. *Fuligo.* Russ. Werden Pflanzenstoffe auf offenem Heerde entzündet, so wird nur die Oberfläche vom Sauerstoff der Luft getroffen, wo dann eine Verbrennung vor sich geht, durch deren Wärme die inneren Theile erhitzt werden, und so zunächst unter der brennenden Oberfläche eine Art trockne Destillation bewirkt wird, wobei sich alle die bei dieser Operation entstehenden Substanzen bilden, die sich nun, in Gasform ausgetrieben und mit der Luft in Berührung, entzünden, und die Flamme bilden. Wenn durch irgend eine Vorrichtung für hinreichenden Zutritt der Luft zu der Flamme gesorgt wird, so sind die Producte der Verbrennung lediglich Kohlensäure und Wasserdampf, geschieht dies aber nicht, so bildet sich nebenbei auch der sogenannte Rauch. Dieser besteht aus noch unverbrannten Theilen der aus dem Innern des Holzes getriebenen Destillationsproducte, die sich innerhalb der Flamme aus Mangel an Sauerstoff nicht oxydiren konnten, und nun bei ihrem Austritte aus der Flamme, ohne zu verbrennen, abgekühlt und condensirt werden. Sie enthalten zugleich Asche oder feuerbeständige Bestandtheile, die von dem Theile des Holzes, welcher während der mit Flamme begleiteten Verbrennung verzehrt wird, abgelöst und mitgerissen worden sind. Werden nun diese Stoffe in Rauchform durch den Schornstein geführt, so setzt sich eine gewisse Menge davon an den Wandungen fest, und bildet das, was man Russ nennt. Der der Feuerstätte am nächsten abgelagerte Theil ist durch die Hitze gleichsam in einen halbgeschmolzenen Zustand versetzt und schwarz und glänzend (Fuligo splendens), während der darüber befindliche Theil mehr aus einer erdartigen zusammengebackenen Masse besteht.

Die Bestandtheile des Russes sind ein mit Essigsäure durchdrungenes, Kreosot und Naphtalin u. s. w. haltiges Brandharz, dessen Säure von den basischen Bestandtheilen (Kali, Kalk und Talkerde) der mitfolgenden Asche und von dem aus dem Stickstoffgehalte der Pflanzen gebildeten Ammoniak zum Theil gesättigt ist, und die übrigen in der Asche enthaltenen Salze, nebst etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Kohle, welche letztere von einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich vollständig oxydirte, ohne dass aber zugleich der Kohlenstoff verbrennen konnte. Dieser Kohlengehalt ist im Russ von Holz sehr gering, dagegen nimmt seine Menge im Russ von Substanzen, die bei der Destillation fast nur

Gas und Brandöl erzeugen, in gleichem Grade, als dieses der Fall ist, zu, so dass der Russ von solchen Körpern, wie z. B. Lampenruss, Kienruss, fast nur aus Kohle besteht. Wasser nimmt durch anhaltende Digestion ungefähr die Hälfte vom Glanzruss auf; die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine extractartige, schwarze Masse (Fuligo depurata), die wieder mit schwarzbrauner Farbe löslich ist, unter Zurücklassung von etwas braungefärbtem Gyps. Eine wässrige Auflösung von ätzendem kohlensauren Kali löst den Glanzruss fast vollständig auf; Alkohol löst fast ebensoviel als Wasser. Die Tinctura Fuliginis Clauderi wurde durch Digestion von 2 Unzen gepulvertem Glanzruss mit einer Auflösung von 6 Unzen kohlensaurem Kali und 1 Unze Salmiak in 36 Unzen Wasser bereitet. Die Fuligo depurata dürfte von dem im vorhergehenden beschriebenen Pyrothonid nicht verschieden sein.

e. Anthrakokali. Unter diesem Namen wurde vor einiger Zeit von Dr. *Polya* zu Pesth gegen Flechtenübel ein Mittel in Vorschlag gebracht, welches bereitet werden soll, durch Einrühren von 5 Theilen höchst fein gepulverter Steinkohle in 7 Theilen schmelzendes Aetzkali und weiteres Reiben der vom Feuer entfernten Mischung, bis alles zu einem gleichmässigen trocknen Pulver geworden ist. Nach *Polya*'s Angabe soll das Mittel ein schwarzes, an der Luft wenig feucht werdendes, in Wasser fast vollständig, in Weingeist nur wenig lösliches Pulver sein. Ein solches Präparat kann aber nach der gegebenen Vorschrift nur bei Anwendung einer sehr bitumenreichen sogenannten Backkohle, welche ziemlich frei von anorganischen Bestandtheilen ist, gewonnen und muss dann als ein Gemeng von brandharzsaurem und kohlensaurem Kali betrachtet werden. Weil aber die Acquisition einer solchen Kohle (*Polya* verlangt durchaus die Anwendung von bei Fünfkirchen in Ungarn gebrochener Kohle) nicht einem jeden möglich ist, so dürfte wahrscheinlich ein ähnliches, aber jedenfalls constanteres Mittel durch Anwendung von Asphalt oder vielleicht auch von Glanzruss zu erzielen sein. Ich habe auf beide Arten Präparate gewonnen, welche rücksichtlich des äusseren Ansehens und des chemischen Verhaltens vollkommen der von *Polya* gegebenen Beschreibung entsprachen.

Als Anthrakokali sulfuratum beschreibt *Polya* dasselbe Mittel nur mit einem Zusatz von $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelblumen. Dieses enthält daher ausser den obigen Bestandtheilen noch Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali.

ACIDUM SUCCINICUM.

$C^4H^4O^3$ oder $\bar{S}$ = 625,44.

Synonyme. Sal acidum volatile Succini. *Acide succinique* ou *du Succin*. Bernsteinsäure, flüchtiges Bernsteinsalz.

§ 64. *Vorkommen und Eigenschaften.* Die Bernsteinsäure ist im Bernstein fertig gebildet enthalten und wird daraus durch trockne Destillation gewonnen, und im mit brenzlichen Oele durchdrungenen Zustande als rohe Bernsteinsäure (Acidum succinicum crudum) in den Handel gebracht. Sie scheint zum Theil an Basen gebunden im Bernstein ent-

halten zu sein, daher auch die Ausbeute nicht unerheblich vermehrt wird, wenn man dem Bernstein bei der Destillation etwas Schwefelsäure oder noch besser Phosphorsäure zusetzt. Man reinigt die also gewonnene rohe Säure durch Auflösen in 30 Theilen kalten Wassers, Abscheiden des aufschwimmenden Oels, Filtriren durch mit Salzsäure gereinigte Thierkohle, Verdampfen und Krystallisiren. Diese gereinigte Säure (Acidum succinicum depuratum) ist immer noch mit einer geringen Menge brenzlichen Oels imprägnirt, daher etwas gelblich gefärbt, riecht nach Bernsteinöl und hinterlässt beim Erhitzen auf Platinblech einen geringen kohligen Rückstand; im Uebrigen aber ist sie in ihrem Verhalten von der chemisch reinen Säure nicht verschieden. Zum medicinischen Gebrauche ist keine grössere Reinheit erforderlich, im Gegentheil ist in diesem Falle ein Rückhalt an brenzlichem Oele wesentlich.

Die chemisch-reine Bernsteinsäure (Acidum succinicum purissimum) wird aus der gereinigten Säure gewonnen, indem man diese mit Kali neutralisirt, die Lösung des bernsteinsauren Kalis sodann mit essigsaurem Bleioxyd präcipitirt, das wohl ausgesüsste bernsteinsaure Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, doch so, dass die Schwefelsäure nicht hinreicht alles Bleisalz zu zerlegen und nun aus der gewonnenen bleioxydhaltigen Bernsteinsäurelösung den letzten Rest des Bleis durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Die bleifreie Lösung wird nun zur Krystallisation verdampft. — Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, prismatische tafelförmige Krystalle oder auch dreiseitige Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen, zuweilen, besonders bei nicht völliger Reinheit, kommt sie auch nadelförmig, schuppig und schmetterlingsflügelförmig krystallisirt vor, sie schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Die Krystalle enthalten 17,82 Procent oder 1 MG. Wasser chemisch gebunden, die sublimirte Säure enthält nur halb so viel; durch Erhitzung mit concentrirter Phosphorsäure kann man ein vollkommen wasserleeres Sublimat gewinnen. Die wasserfreie Säure enthält in 100 Theilen 48,12 Kohlenstoff, 3,97 Wasserstoff und 47,91 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure erfordert zur Auflösung 25 Theile kaltes und 3 Theile warmes Wasser, auch in Weingeist und Aether ist sie löslich, nicht aber in Terpenthinöl, und unterscheidet sich hierdurch besonders sehr von der Benzoësäure. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer und wird durch kein Reagens getrübt.

§ 65. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die medicinische Bernsteinsäure am Geruche, der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech, der Auflöslichkeit in 3 Theilen siedendem Wasser und dem Ausscheiden aus dieser Auflösung beim Erkalten in der derselben eigenthümlichen Krystallform.

Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. aus der Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes, welcher bei fortgesetztem Erhitzen endlich auch vollkommen verschwindet — ein fixer unverbrennlicher Rückstand verräth beigemischte unorganische Substanzen;

b. aus der Auflöslichkeit in 25 Theilen heissem Wasser, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausscheidet — ein krystallinischer nadelförmiger Rückstand würde auf beigemischte Benzoësäure schliessen lassen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der wässrigen Lösung gegen Kalkwasser, verdünnte Auflösungen von salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silber, endlich gegen Schwefelwasserstoffwasser. — Ein Niederschlag durch Kalkwasser würde eine Beimischung von anderweitigen organischen Säuren, als Weinsteinsäure, Kleesäure, zu erkennen geben.

d. aus der Nichtentwickelung von Ammoniak beim Uebersättigen mit Aetzkaliflüssigkeit — gegenfalls enthält sie Ammoniaksalze beigemischt.

§ 66. *Bernsteinsaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Bernsteinsäure die bernsteinsauren Salze (Sales succinici, Succinates), welche meistens in Wasser löslich sind; nur das bernsteinsaure Eisenoxyd ist in Wasser ganz unlöslich, daher auch Auflösungen von bernsteinsauren Salzen in Auflösungen von Eisenoxydsalzen einen dunkelbräunlich rothen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd erzeugen. Die bernsteinsauren Alkalien sind in Weingeist unlöslich.

ACIDUM SULFURICUM.

$SO^3 = 501,165.$

Synonyme. Acidum s. Oleum Vitrioli. *Acide sulfurique.* Schwefelsäure, Vitriolsäure.

§ 67. *Vorkommen und Bildung.* Die Schwefelsäure ist die Verbindung des Schwefels mit der grössten Menge Sauerstoff, und ist in 100 Theilen nahe aus 40 Theilen Schwefel und 60 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt. Sie kommt in grosser Menge in der Natur fertig gebildet vor, jedoch nicht frei, sondern in Verbindung mit Basen in Form von schwefelsauren Salzen. Isolirt stellt man sie auf zweierlei Weise dar, nämlich:

a. Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) wird in einem irdenen Gefäss bei Luftzutritt und unter fortdauerndem Umrühren allmälig bis zum Glühen erhitzt, wodurch es unter Entweichung von Wasser und Absorption von Sauerstoff in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt wird, nämlich:

$$\overset{\text{kryst. Eisenvitriol}}{\overline{2(FeOSO^3 + 7H^2O)}} + O = \overset{\text{basisch schwef. Eisenoxyd.}}{\overline{(Fe^2O^3\ 2\,SO^3 + H^2O.)}} + \overset{\text{Wasser.}}{\overline{13\,H^2O.}}$$

Dieses basisch-schwefelsaure Eisenoxyd wird hierauf in irdenen Retorten mit ähnlichen Vorlagen allmälig bis zum starken Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis die anfangs heisse Vorlage beginnt kalt zu werden. Bei dieser Destillation wird das Eisensalz in Eisenoxyd, welches in der Retorte zurückbleibt, und in halbgewässerte Schwefelsäure, welche überdestillirt, zersetzt, nämlich:

$$\overset{\text{basisch schwefels. Eisenoxyd}}{\overline{Fe^2O^3\ 2\,SO^3 + H^2O}} = \overset{\text{Eisenoxyd}}{\overline{Fe^2O^3}} + \overset{\text{halbgewässerte Schwefels.}}{\overline{H^2O\ 2\,SO^3.}}$$

Das also gewonnene, gewöhnlich noch eine geringe Menge Schwefelsäure zurückhaltende, Eisenoxyd führte ehemals den Namen Caput mortuum s. Colcothar Vitrioli. Nachdem es mit Wasser gut ausgesüsst worden, hiess es Terra Vitrioli dulcis und kommt dann unter dem Namen rothe Farbe, Englischroth, Berlinerroth im Handel vor. Es enthält natürlicherweise alle fixen fremden Beimengungen des angewandten rohen Eisenvitriols, und kann sonach niemals

die Stelle des reinen Eisenoxyds (Ferrum oxydatum rubrum) in den Officinen vertreten.

b. Die zweite Gewinnungsart der Schwefelsäure, wobei letztere nicht Educt, wie im Vorhergehenden, sondern Product ist, findet durch Oxydation des Schwefels auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs unter Vermittlung des Stickoxydgases und des Wasserdampfes statt. Der Prozess ist etwas verwickelt, nämlich beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft entsteht, wie sehr auch die letztere vorwalte, nur schweflige Säure, deren höhere Oxydation zu Schwefelsäure nur auf mittelbarem Wege erzielt werden kann. Die vermittelnden Körper sind hier Stickoxydgas und Wasserdampf. Ersteres verwandelt sich in Berührung mit der Luft durch Absorption von Sauerstoff in salpetrige Säure, welche auf trocknes schwefligsaures Gas gar keine Wirkung ausübt, dem wasserhaltigen aber sogleich den aufgenommenen Sauerstoff wieder abtritt, und es dadurch in wasserhaltige Schwefelsäure verwandelt, die als Flüssigkeit sich am Boden des Raumes, worin die Operation geschieht, ansammelt. Das regenerirte Stickoxyd wirkt von Neuem auf den atmosphärischen Sauerstoff, der Prozess erneuert sich und dauert in dieser Weise fort, so lange als schweflige Säure, atmosphärische Luft und Wasser in hinreichender Menge vorhanden sind. — Die allmälige Vervollkommnung, welche diese Operation seit etwa 20 Jahren erfahren und gegenwärtig fast ihren Culminationspunkt, wenigstens in dieser Weise, erreicht haben dürfte, hat durch den niedrigen Preis, zu welchem die Schwefelsäure in Folge dessen gestellt werden kann, einen ausgezeichnet wohlthätigen Einfluss auf alle Zweige der Technik und Industrie, deren kaum einer die Hilfe der Schwefelsäure, sei es mittelbar oder unmittelbar, entbehren kann, ausgeübt.

§ 68. *Verschiedene Arten der Schwefelsäure. a.* Die durch Destillation des Eisenvitriols gewonnene Schwefelsäure wird im Handel Vitriolöl, rauchende, nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt; sie raucht an der Luft, besitzt ein spec. Gewicht = 1,86, ist meistens schwach gefärbt und enthält im Durchschnitt 10 Proc. Wasser. Wird rauchende Schwefelsäure bis unter 0° erkaltet, so krystallisirt eine Verbindung von 2 MG. Schwefelsäure mit 1 MG. Wasser (halbgewässerte Schwefelsäure = $2\,SO^3 + H^2O$) in grossen Blättern heraus, welche in der Luft weisse Dämpfe verbreiten, und nach sorgfältiger Trennung von dem noch flüssigen Theile bei + 12—15° noch fest bleiben; sie enthalten 9 Proc. Wasser. Je mehr von dieser rauchenden Verbindung in der Säure enthalten ist, desto besser ist sie, desto mehr muss man aber auch dafür sorgen, sie zur Winterszeit an einem nicht zu kalten Orte aufzubewahren. Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist meist wasserreicher, weil viele Fabrikanten englische Schwefelsäure in den Vorlagen vorzuschlagen pflegen.

b. Die durch Verbrennen des Schwefels dargestellte Schwefelsäure wird im Handel Schwefelöl oder auch englische Schwefelsäure genannt; sie enthält ursprünglich viel Wasser, welches ihr durch Abdampfen entzogen wird. Dieses geschieht anfänglich in Bleipfannen, bis sie ein spec. Gewicht = 1,740 erlangt hat, dann darf aber die

Erhitzung in dem Bleigefässe nicht weiter fortgesetzt werden, weil das Blei bei diesem Grade der Stärke von der kochenden Säure angegriffen wird. Man nimmt sie daher heraus, füllt sie in Retorten von Glas oder Platin, und setzt das Einkochen fort, bis der Siedepuekt 326° erreicht hat, und saure Dämpfe anfangen überzugehen. Sie erscheint nun als eine farblose, ölartige, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,84 spec. Gew. und 18½ Proc. Wassergehalt ($= SO^3H^2O$), welcher derselben durch weiteres Einkochen nicht entzogen werden kann, da sie dann als ein Ganzes überdestillirt. Sie erstarrt erst bei — 34°. Die Säure von 1,740 spec. Gew. kommt ebenfalls in dem Handel vor, unter dem Namen abgedampfte Schwefelsäure, sie enthält ungefähr 36 Proc. oder 2 MG. Wasser, siedet bei 200° und giebt Wasser ab, welches etwas schwefelsäurehaltig ist, sie erstarrt bei + 4° in grossen durchsichtigen Krystallen. Ein viertes Schwefelsäurehydrat ($SO^3 + 3\,H^2O$) wird erhalten, wenn 100 Theile concentrirter Säure mit 37 Theilen Wasser vermischt werden, wobei die grösste Verdichtung oder die stärkste Verminderung des Volums stattfindet, es besitzt ein spec. Gew. = 1,632 und ist noch unter — 20° flüssig. Man bedient sich dieses Hydrats um Winterszeit durch Vermischen mit Schnee, Sommerszeit durch Vermischen mit krystallisirtem Glaubersalz einen hohen Kältegrad hervorzubringen.

c. Wasserleere Schwefelsäure. Wird rauchende Schwefelsäure in einem Destillationsapparat aus Glas erwärmt, so geräth sie bald ins Kochen und lässt dicke weisse Dämpfe entweichen, welche sich in der Vorlage zu einem Haufwerke von farblosen, undurchsichtigen, asbestähnlichen Krystallen verdichten, während der Siedepunkt des Retorteninhalts immer höher steigt, bis er endlich bei gesteigertem Feuer 326° erreicht, und dann als tropfbare Flüssigkeit überdestillirt, wenn man mit der Erhitzung fortfährt. Der starre Inhalt der Vorlage ist wasserleere Schwefelsäure, eine sehr flüchtige, die Feuchtigkeit der Luft mit grösster Begierde anziehende, stark rauchende Substanz, welche Schwefel mit blauer, Selen und Jod mit grüner, Tellur mit Purpurfarbe auflöst, ohne dabei zersetzt zu werden. Die blaue Schwefelauflösung verwandelt sich jedoch allmälig in schweflige Säure. Der Rückstand in der Retorte, nachdem alles rauchende Wesen entwichen, ist Schwefelsäure mit 18½ Proc. oder 1 MG. Wasser, raucht nicht mehr an der Luft, und kommt nun ganz mit der englischen Schwefelsäure überein, so dass demnach die rauchende Schwefelsäure von der nicht rauchenden, abgesehen von den jeder von beiden Säuren eigenthümlichen Beimischungen, nur durch einen geringeren Wassergehalt unterschieden ist.

d. Acid. sulfuric. pur. s. rectificatum. Weder die englische noch die rauchende Schwefelsäure ist chemisch rein, sondern sie sind beide mehr oder weniger mit fremdartigen Substanzen, als Blei, Arsen, Selen, Eisen, Salpetersäure und schwefliger Säure verunreinigt, auch sind sie gewöhnlich durch hineingefallene organische Theile etwas gefärbt. Für den technischen Gebrauch ist diess meistens ohne Bedeutung; Behufs der medicinischen Anwendung muss die Säure durch Rectification aus gläsernem Destillirapparat gereiniget werden. Um diese

Operation praktisch und gefahrlos auszuführen, muss die Kapelle nicht unmittelbar über dem Feuerraum, sondern seitlich desselben sich befinden, sie muss mit dem mittlern Theil des Bodens aufruhen, und das Feuer nur den geringeren Theil des Bodens und die Seitenwände umspielen. Die Retorte ruht auf einer $1\frac{1}{2}$ – 2″ dicken Sandschicht; der Raum zwischen den Seitenwandungen der Retorte und der Kapelle braucht höchstens $\frac{1}{2}$″ breit zu sein, an der dem Feuer entgegengesetzten Seite kann er noch weit schmäler sein. Gut ist es, wenn die Wände der Kapelle die Retorte überragen, und diese muss ganz mit Sand überdeckt, und deren Hals in möglichst geneigter Lage gestellt werden. Bei solcher Einrichtung kann die Retorte 15—20 Pf. Säure, je nach ihrer Grösse, enthalten, ohne dass man ein Gefahr bringendes Aufstossen zu befürchten hätte, indem die Erhitzung nicht vom Boden, sondern von den Seiten und von der Oberfläche aus stattfindet. Wenn ungefähr $\frac{1}{10}$ überdestillirt ist, vertauscht man die Vorlage mit einer anderen vorher stark erwärmten. — Die rectificirte Säure ist eine farb- und geruchlose, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,840 spec. Gew., enthält, wie schon oben erwähnt worden, $18\frac{1}{2}$ Proc. Wasser chemisch gebunden, kommt bei 326° ins Kochen und destillirt über, ohne vorher von ihrem Wasser abzugeben, und erstarrt erst bei — 34°. In Berührung mit der Luft zieht sie mit grosser Begierde Wasser aus derselben an, nimmt dabei an Volum und absolutem Gew. zu, an spec. Gew. aber ab. Ueberhaupt lässt sich Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mit Wasser vermischen, was in Folge der dabei stattfindenden Verdichtung unter grosser Erhitzung stattfindet, daher mit Vorsicht durch Eingiessen der Säure in das Wasser, aber nicht umgekehrt, ausgeführt werden muss. Eine Mischung aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser ist unter dem Namen Acidum sulfuricum dilutum (Spiritus Vitrioli acidus) officinell, und besitzt ein spec. Gew. = 1,11—1,12

§ 69. *Verhalten der Schwefelsäure gegen organische und unorganische Stoffe.* Die Schwefelsäure ist eine der kräftigsten Säuren; sie wirkt im concentrirten Zustande höchst corrodirend und zerstörend auf organische Gebilde, und tödtet, innerlich genossen, durch Zerstörung der Organe, mit denen sie in Berührung tritt. Diese zerstörende Einwirkung der Schwefelsäure wird besonders durch ihre mächtige Anziehung zum Wasser bedingt, in deren Folge sie nicht allein den meisten wasserhaltigen Körpern das Wasser entzieht, sondern auch in solchen Fällen die Bildung von Wasser zu Wege bringt, wo sie mit Körpern in Berührung kommt, welche an sich kein Wasser, aber wohl dessen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Der Aetherbildungsprocess bietet ein merkwürdiges Beispiel der Art dar, und eben so das Elixir acidum Halleri durch Vermischen von Weingeist und Schwefelsäure bereitet. Gleichzeitig wird hierbei in den meisten Fällen Kohlenstoff ausgeschieden, welcher sich in der Säure löst und diese braun färbt. Viele Metalle werden beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefeligsäuregas aufgelöst, indem das Metall sich auf Kosten eines Antheils Säure oxydirt, so Kupfer, Quecksilber, Silber; noch andere Metalle werden leichter

von der mit Wasser verdünnten Säure aufgelöst; die Oxydation findet hier auf Kosten des Wassers statt und es wird demnach gleichzeitig Wasserstoffgas entwickelt, so Zink und Eisen. Gold und Platin werden weder von der verdünnten noch von der concentrirten Säure angegriffen und Blei nur schwierig, wegen der Unlöslichkeit des sich bildenden schwefelsauren Bleioxyds. — In Auflösungen von Baryt-, Kalk- und Bleisalzen erzeugt die Schwefelsäure weisse Niederschläge, welche von überschüssiger Säure nicht aufgelöst werden, überhaupt scheidet die Schwefelsäure fast alle übrigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen ab, indem sie sich der letzteren bemächtigt.

§ 70. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die concentrirte Schwefelsäure am bedeutenden spec. Gewichte, an der starken Wärmeentwickelung, welche sie beim Eingiessen in Wasser hervorbringt, endlich an der Schwärzung, welche ein Stückchen Zucker darin verursacht. Diese letztere Probe kann auch in zweckmässig abgeänderten Verhältnissen dazu dienen, die mit vielem Wasser verdünnte Säure zu erkennen. Nämlich man bestreicht die Aussenseite eines Porcellandeckels mit einer schwachen Zuckerauflösung, bedeckt damit ein Gefäss, worin Wasser siedet und bringt nun einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit darauf — bei Gegenwart freier Schwefelsäure tritt auf der Zuckerfläche die bemerkte Schwärzung hervor, und bei sehr grosser Verdünnung erscheint die Farbe grün. Diese Reaction tritt nur mit freier aber nicht mit an Basen gebundener Schwefelsäure ein, auch wird sie durch keine andere Säure hervorgebracht; sie ist daher besonders geeignet die Anwesenheit freier Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, welche gleichzeitig schwefelsaure Salze enthalten können und wo daher Barytlösung nur zweideutige Resultate geben würde, zu ermitteln.

Die gute Beschaffenheit der Schwefelsäure ergiebt sich:

a. aus dem Nichtgeröthetwerden beim Eintröpfeln einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. — Das Gegentheil verräth Salpetersäure. Ausserdem kann die Gegenwart von Salpetersäure oder irgend einer anderen Oxydationsstufe des Stickstoffs in der Schwefelsäure noch mittelst Indiglösung ermittelt werden. Wird nämlich die Säure mit gleichviel Wasser verdünnt, dieselbe darauf durch ein Paar Tropfen Indiglösung schwach blau gefärbt und gelinde erwärmt, so bleibt die Farbe bei Abwesenheit von Salpetersäure unverändert, gegenfalls verschwindet sie oder geht in's gelblich-grüne über;

b. aus dem Klarbleiben beim Vermischen mit Wasser oder Weingeist — nicht rectificirte Säure wird trübe und setzt ein weisses Sediment (schwefelsaures Blei) oder auch ein rothes (Selen) ab.

c aus dem Nichtgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff — Behufs solcher Prüfung verdünnt man die Säure mit 6 Theilen Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoff und lässt die Lösung mit Papier bedeckt an einem lauwarmen Orte stehen. — War die Säure rein, so hat sich in derselben nur ein reinweisser Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel gebildet, dagegen verräth eine gelbe Trübung und ein citrongelber Niederschlag die Gegenwart von Arsen, welcher fast in jeder nicht rectificirten Schwefelsäure vorhanden ist.

§ 71. *Schwefelsaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Schwefelsäure die schwefelsauren Salze (Sales sulfurici, Sulfates) von denen die sauren und neutralen in Wasser löslich sind, mit Ausnahme derjenigen, welche Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd zur Basis haben; diese sind entweder in Wasser ganz unlöslich oder doch

sehr schwer löslich und werden auch durch ein Ueberschuss von Säure nicht aufgelöst. Es erzeugen daher sowohl Schwefelsäure, als auch in Wasser aufgelöste schwefelsaure Salze in den Auflösungen solcher Salze, zu deren Bestandtheilen die genannten Basen gehören, weisse Niederschläge. Das unlöslichste von allen schwefelsauren Salzen ist übrigens der schwefelsaure Baryt, auch besitzt die Schwefelsäure vor allen Säuren die grösste Anziehung zu dieser Base und umgekehrt, so dass eine Auflösung irgend eines Barytsalzes in einer Flüssigkeit, welche auch nur die kleinste Spur von Schwefelsäure, gleichviel gebunden oder frei, enthält, eine weisse Trübung und nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge der vorhandenen Schwefelsäure, einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt. Um jedoch sicher zu sein, dass die Trübung oder der Niederschlag durch keine von den andern Säuren, welche mit Baryt unlösliche Salze bilden, hervorgebracht worden, muss man zu der trüben Flüssigkeit etwas verdünnte Salpetersäure zusetzen — verschwindet die Trübung nicht, so ist das Vorhandensein von Schwefelsäure ausser Zweifel. Nur Selensäure bietet ein der Schwefelsäure ähnliches Verhalten dar, und erzeugt mit Baryt ebenfalls eine in Wasser und Säure unlösliche Verbindung. Indess lassen sich beide Niederschläge, der schwefelsaure und der selensaure, doch dadurch leicht von einander unterscheiden, dass der letztere durch Erhitzen mit Salzsäure in selenigsauren Baryt umgewandelt wird, welcher sich in der freien Salzsäure löst, während der schwefelsaure Baryt durch gleiche Behandlung keine Veränderung erleidet. —

Die neutralen schwefelsauren Salze sind so zusammengesetzt, dass in ihnen der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 1 : 3; die allgemeine Formel für dieselben ist daher $ROSO^3$ oder R^2OSO^3 oder $R^2O^3 + 3SO^3$, worin R das Basenradical bezeichnet.

ACIDUM SULFUROSUM.

$SO^2 = 401,165.$

Synonyme. Acidum Sulfuris volatile s. Vitrioli phlogisticatum. Spiritus Sulfuris per campanam. *Acide sulfureux.* Schwefelige Säure.

§ 72. *Bereitung.* Die schwefelige Säure ist das unmittelbare Product von der Verbrennung des Schwefels in der atmosphärischen Luft und wurde ehemals auch auf die Art bereitet, dass man Schwefel unter einer grossen Glasglocke entzündete und das sich bildende Gas von schwefeliger Säure durch etwas Wasser, womit die Glocke gesperrt war, absorbiren liess, daher der Name Spiritus Sulfuris per campanam. Zweckmässiger stellt man sich jedoch das schwefligsaure Gas Behufs der Bereitung von flüssiger schwefliger Säure dar, indem man metallisches Quecksilber mit dem gleichen Gewicht, oder metallisches Kupfer mit dem 3fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Kolben mit engem und langen Halse übergiesst, in der Mündung des Kolbens aber mittelst eines durchbohrten und in Wachs getauchten Pfropfens ein zweischenkliches Gasableitungsrohr luftdicht befestigt, den längern äusseren Schenkel desselben aber in

ein Gefäss, worin sich das Wasser befindet, welches man mit dem Gase anschwängern will, bis etwa 1—2 Zoll unter der Oberfläche des Wassers ausmünden lässt, den Inhalt des Kolbens endlich im Sandbade allmälig stark erhitzt und damit bei fortdauernd gesteigertem Feuer so lange fortfährt, als noch Gas sich entwickelt, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit innerhalb des Rohrs unter dem Niveau der äusseren Flüssigkeit herabgedrückt wird. Sobald dieses nicht mehr stattfindet, nimmt man die Flasche hinweg, und lässt den Kolben, worin das Metall in eine weisse Masse von schwefelsaurem Kupfer- oder Quecksilberoxyd verwandelt ist, erkalten.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:

$$\underbrace{M}_{\text{Metall.}} + \underbrace{2\,SO^3\,H^2O}_{\text{conc. Schwefelsäure.}} = \underbrace{MO\,SO^3}_{\text{schwefels. Metalloxyd.}} + \underbrace{SO^2 + aq.}_{\text{Schwefelige Säure.}}$$

Noch vortheilhafter kommt man zum Ziele, besonders wenn man des schwefelsauren Metallsalzes nicht bedarf und eine gleichzeitige Entwicklung von Kohlensäuregas kein Hinderniss abgiebt, wenn man in dem im Vorhergehenden beschriebenen Apparate, anstatt des Metalles, Kohlenpulver mit Schwefelsäure erhitzt und zwar in dem Verhältniss von 1 des ersteren auf 6 der letzteren. Man giesst die Säure in den Kolben und fügt das Kohlenpulver allmälig zu. Beim Erhitzen entwickelt sich ein dauernder Strom von Kohlensäure- und Schwefeligsäuregas, nämlich

$$\underbrace{C}_{\text{Kohle.}} + \underbrace{2\,SO^3\,H^2O}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2\,SO^2 + aq.}_{\text{Schwefelige Säure.}}$$

beim Anschwängern von Wasser oder Weingeist mit schwefeliger Säure ist das Kohlensäuregas ohne Nachtheil.

§ 73. *Eigenschaften.* Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke eine farblose, luftförmige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickenden, zum Niesen reizenden Geruch und 2,21 spec. Gewichte. Sie ist unathembar, brennende Körper verlöschen darin; kann durch Druck und Erkältung zu einer tropfbaren, sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt werden, welche unter gewöhlichem Luftdrucke schon bei — 10° siedet. Wasser absorbirt bei + 15° das 37fache seines Volums an gasiger schwefliger Säure, die Auflösung stellt die gewöhnliche flüssige schwefelige Säure dar, welche in ausgezeichnetem Grade den Geruch des Gases und einen stechend unangenehmen Geschmack besitzt. Diese wässrige flüssige schwefelige Säure bleicht Pflanzenfarben, ebenso auch viele thierische Körper, wie Wolle, Schwämme, Knochen; an der Luft absorbirt sie allmälig Sauerstoff und verwandelt sich in wässrige Schwefelsäure, dasselbe geschieht auch, wenn sie mit gewissen sauerstoffhaltigen Körpern zusammengebracht wird, welche dadurch ganz (z. B. Jodsäure, Goldoxyd) oder theilweise (z. B. Arseniksäure) entsauerstofft werden. Fein gepulvertes Manganhyperoxyd wird davon als unterschwefelsaures Manganoxydul aufgelöst ($2\,SO^2 + MnO^2 = MnOS^2O^5$), doch entsteht jederzeit dabei auch etwas schwefelsaures Manganoxydul. Bleihyperoxyd wird dadurch in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Mit kohlensauren Salzen zusammengebracht, treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit den Basen zu schwefelsauren Salzen

(Sales sulfurosi, Sulfites), von denen nur die, welche ein eigentliches Alkali als Base enthalten, in Wasser löslich sind. Wird diese Auflösung mit Schwefel digerirt, so wird von letzterem so viel aufgelöst, als bereits in der schwefeligen Säure enthalten ist und das Salz in ein unterschwefligsaures Salz umgewandelt.

Von den schwefelsauren Salzen wurde sonst das schwefligsaure Kali (Kali sulfurosum, Sulfis kalicus) unter dem Namen Tartarus vitriolatus *Stahlii* oder auch Sal sulfuris neutrum als Arzneimittel angewandt. Man gewinnt es am schnellsten und zwar in Pulverform, wenn man eine Auflösung von Schwefeligsäuregas in Weingeist (wovon es in noch grösserer Menge als von Wasser aufgelöst wird) zu einer Auflösung von Aetzkali in Weingeist so lange zusetzt, bis der Geruch der schwefeligen Säure vorherrscht, das niedergefallene Salz hierauf in einem Filter sammelt und durch Auspressen zwischen erwärmtem Fliesspapier austrocknet. Es ist in Wasser leicht löslich und kann durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden, jedoch muss die Verdunstung bei Abschluss der Luft geschehen, indem sich sonst viel schwefelsaures Kali bildet. — Das schwefligsaure Kali ist leicht an dem Geruch nach schwefeliger Säure erkenntlich, welcher sich beim Uebergiessen desselben mit Salzsäure daraus entwickelt.

ACIDUM TANNICUM.

$\overline{Qt} = C^{18} H^{16} O^{12} = 2652,00$

Synonyme. Acidum quercitannicum, Tanninum. *Acide tannique, Tannin.* Gerbsäure, Gerbstoff *)

§ 74. *Bereitung.* Diese in neuer Zeit als Arzneimittel empfohlene organische Substanz wird am zweckmäsigsten aus den Galläpfeln, wovon sie mehr als die Hälfte ausmacht, mittelst der sogenannten Verdrängungsmethode durch Aether ausgezogen. Zu diesem Behufe füllt man

*) Die Gerbsäure ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet, nach *Wahlenberg* kommt sie vor: 1. in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Pflanzen, wie z. B. Tormentilla erecta, Polygonum Bistorta, Lythrum Salicaria; 2. in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Sie ist am reinsten in dem Holze, bekommt gegen die Oberfläche der Rinde zu eine dem Extractabsatze immer gleichartiger werdende Natur; 3. in den Blättern der Kräuter findet sie sich sehr selten (Saxifraga crassifolia enthält jedoch dieselbe in Menge), dagegen aber findet sie sich in den Blättern der Bäume und Sträucher z. B. der Eichen und Birken, in Arbutus Uva Ursi, in Vaccinium Myrtillus, Rhus Coriaria u. a.; 4. in den Schaalen von Früchten und Saamen, so wie in deren Scheidewänden, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schaale fleischiger Früchte; 5. in unreifen Früchten. Sie findet sich selten in Blumenblättern (die Blüthen von Punica Granatum und die Rosen machen eine Ausnahme), im Fleische reifer Früchte und nicht in jährigen Pflanzen.

Die in diesen verschiedenen Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren zeichnen sich gemeinschaftlich dadurch aus, dass sie Lakmuspapier röthen, zusammenziehend, aber nicht sauer schmecken, und dass sie, wenn man eine Lösung derselben in den Mund nimmt, die innere Bedeckung desselben zusammenschnüren, dass sie die Lösungen von Leim und Eiweissstoff fällen, dass sie sich mit mehren thierischen Geweben vereinigen, vorzüglich mit der Fleischfaser und solchen Membranen, die beim Kochen in Leim verwandelt werden z. B. mit der Haut, welche in

einen verschliessbaren Verdrängungsapparat, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit grob gepulverten Galläpfeln an und giesst auf das Pulver mit Wasser gesättigten Aether, so dass der ganze innere Raum dadurch angefüllt wird. Die obere Oeffnung des Apparats wird luftdicht verschlossen und das Ganze mehre Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit lüftet man den Stöpsel sowohl des stechheberförmigen Behälters, als auch des Recipienten, so dass die Flüssigkeit aus dem ersteren allmälig in den letzteren abfliessen kann. In dem Recipienten finden sich zwei Flüssigkeiten, eine schwere, syrupartige, gelblich gefärbte, welche eine höchst concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, und eine darauf schwimmende leichtere, grünlich gefärbte, die aus einer Auflösung von Gallussäure und anderen Materien in Aether besteht. Die erstere Flüssigkeit wird von dem darauf schwimmenden Aether getrennt, mit frischem Aether mehrmals ausgewaschen und endlich im Wasserbade eingetrocknet.

In Ermangelung des eben beschriebenen Verdrängungsapparats kann man auch folgendermaassen verfahren: Man übergiesst die gepulverten Galläpfel in einem Digerirkolben mit soviel mit Wasser gesättigtem (aber kein ungelöstes Wasser enthaltenden) Aether, dass die Flüssigkeit einige Zolle über dem Pulver steht, verschliesst den Kolben mit nasser Blase und stellt ihn einige Tage hindurch an einem nur mässig warmen Orte hin. Hierauf schüttet man das Ganze in einen Glastrichter, worin man in zweckmässiger Weise ein Papierfilter gelegt hat und bedeckt den Trichter mit einer gutschliessenden Glasplatte. Sobald nichts mehr abtröpfelt, giesst man etwas frischen Aether auf das Filter, legt, sobald dieser abermals abgetropft ist, den Rückstand in ein leinenes Tuch, und presst ihn zwischen zwei zinnernen Pressplatten rasch aus. — Die ätherischen Flüssigkeiten werden vermischt, in einen gläsernen

---

dieser Verbindung das wird, was wir gegerbt nennen, und wovon diese Säuren auch den Namen haben. In mehren anderen Beziehungen zeigen aber doch die Gerbsäuren ein wesentlich von einander verschiedenes Verhalten, so dass man nicht umhin kann, mehre Arten derselben zu unterscheiden, und wahrscheinlich ist ihre Anzahl nicht klein. *Berzelius* beschreibt deren 4, nämlich die Eichengerbsäure, Acidum quercitannicum, dieselbe, welche in den Galläpfeln enthalten ist und Eisenoxydsalze schwärzt; Chinagerbsäure, Acidum cinchotannicum, welche fast dem ganzen Geschlechte Cinchona angehört, darin mit einem Theile der vegetabilischen Salzbasen (Chinin und Chinchonin) verbunden ist, und welcher die Infusion der Chinarinden die Eigenschaft verdankt, die Auflösungen von Brechweinstein zu fällen und die der Eisenoxydsalze grün zu färben; die Gerbsäure aus Tannen und Fichten, welche in ihrem allgemeinen Verhalten der aus der Chinarinde ganz gleich kommt, unterscheidet sich aber doch von dieser ganz wesentlich dadurch, dass sie Brechweinstein nicht fällt. Catechugerbsäure, Acidum mimotannicum, welche den hauptsächlichen Bestandtheil des unter dem Namen Catechu oder Terra japonica im Handel vorkommenden Extracts von Mimosa Catechu ausmacht Eisenoxydsalze werden von dieser Gerbsäure mit grüner Farbe, Brechweinstein gar nicht gefällt. Der im kalten Wasser unlösliche Theil des Catechus ist eine aus der Einwirkung der Luft auf die Catechugerbsäure hervorgegangene andere Säure, welche von *Berzelius* Catechusäure von *Nees von Esenbeck* Catechin und Nauclein, von *Buchner* Tanningensäure genannt wird. Die Kinogerbsäure, Acidum coccotannium, ist in dem aus Coccoloba uvifera bereiteten und mit dem Namen Kino bezeichneten Extract enthalten. Sie ist in Aether unlöslich und fällt nicht Brechweinsteinlösung.

Destillirapparat gegossen, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in eine Porcellanschaale gegossen und unter Umrühren mit einem Porcellanspatel rasch bis zur gänzlichen Trockenheit verdunstet.

§ 75. *Eigenschaften.* Die also erhaltene Gerbsäure erscheint in Gestalt einer schwammigen, sehr glänzenden schwachgelblichen geruchlosen Masse, welche in trockner Luft sich nicht verändert, in feuchter sich aber allmälig dunkel färbt. Sie ist in Wasser, wasserhaltigem Aether und Alcohol löslich. Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, besitzt einen äusserst adstringirenden Geschmack, absorbirt in Berührung mit der Luft Sauerstoff und verwandelt sich dabei in Gallussäure und in Kohlensäure, welche letztere dem Volum des absorbirten Sauerstoffs gleichkommt. Sie wird durch concentrirte Mineralsäuren, aber nicht durch vegetabilische Säuren gefällt, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen, und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze (Tannates) sind. Besonders empfindlich ist die Reaction auf Brechweinstein, welcher noch bei 1000facher Verdünnung dadurch in weissen Flocken gefällt wird; daher die Unwirksamkeit des Brechweinsteins als brechenerregendes Mittel in Verbindung mit Aufgüssen von gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffen. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbstoffauflösung reichliche dunkelblaue Niederschläge, Eisenoxydulsalze werden dagegen nicht getrübt; es gründet sich hierauf die Anwendung der Gallustinctur als Erkennungsmittel kleiner Mengen von Eisen in Flüssigkeiten, z. B. Mineralwässern (§ 137), und das wirkende Mittel in diesem Reagens ist eben der darin enthaltene Gerbestoff. Der Niederschlag, welchen Bleizuckerauflösung in einer Abkochung von Eichenrinde hervorbringt und welcher der Hauptsache nach aus gerbsaurem Bleioxyd besteht, wird in noch feuchtem Zustande unter dem Namen Plumbum tanninatum (Unguentum plumbico-tannicum, Plumbum s. Ungt. scytodepsicum) als äusseres Mittel gegen das Aufliegen angewandt. — In Auflösungen von Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Morphin-, und Narkotinsalzen bildet die Gerbstoffauflösung weisse Niederschläge, welche Verbindungen der Gerbsäure mit den respectiven Alkaloiden sind, vom Wasser nur sehr wenig gelöst werden, daher auch in sehr verdünnten Auflösungen entstehen. Auf diese Fällbarkeit der Alkaloide durch den Gerbstoff gründet sich die Anwendung desselben als Gegenmittel bei Vergiftungen durch das eine oder das andere dieser organischen Gifte. — In einer Auflösung von Gallerte (thierischem Leim) bringt der Gerbstoff einen weissen undurchsichtigen Niederschlag hervor, welcher, wenn die Gallerte im Ueberschuss vorhanden ist, sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst; bei überschüssigem Gerbstoff vereinigt sich dagegen der Niederschlag zu einer Art unlöslicher, grauer und sehr elastischer Haut. Ein Stück thierische Haut, welches durch Kali enthaart ist, überhaupt jede Art von Aponeurosen, entziehen, in eine Auflösung von Gerbstoff gelegt, der Flüssigkeit allen Gerbstoff so vollständig, dass das rückständige Wasser auch nicht die geringste Färbung mehr mit Eisensalzen giebt. Findet dennoch eine Bläuung statt, so rührt dies von einem Gehalt des Gerbstoffs an Gallussäure her, welche, wie schon im Vorbergehenden

erwähnt, aus dem Gerbstoffe durch Einfluss der atmosphärischen Luft sich erzeugt. —

Die von allen fremden Materien möglichst befreite und bei + 100° C getrocknete Gerbsäure enthält in 100 Theilen 51,18 Kohlenstoff, 4,18 Wasserstoff und 44,64 Sauerstoff. Hieraus und aus dem Verhalten der Gerbsäure gegen Sauerstoffbasen hat sich ergeben, dass die stöchiometrische Constitution dieser getrockneten Säure den Verhältnissen $C^{18} H^{10} O^{9} + 3 H^{2}O$ entspricht, welches Wasser durch fixe Basen ganz oder theilweise ersetzt werden kann. — Unterwirft man Gerbsäure bei raschem Feuer der trocknen Destillation, so schmilzt sie unter heftigem Aufblähen zu einer schwarzen, syrupdicken Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme und bei Abnahme der Gasentwickelung fest wird. Die flüchtigen Producte dieser Destillation sind Kohlensäure, Wasser und ein krystallinisches leicht schmelzbares Sublimat, welches man früher für reine Gallussäure hielt, später aber, als Zersetzungsproduct der eigentlichen Gallussäure von *Pelouze* erkannt, den Namen Pyrogallussäure erhalten hat. Der feste Rückstand in der Retorte löst sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe und wird durch Säuren aus diesen Auflösungen als schwarzes Pulver gefällt; es ist dieses der Körper, den *Pelouze* Metagallussäure, *Berzelius* Melangallussäure genannt hat. *)

---

*) Die Gallussäure (Acidum gallicum), von welcher man früher glaubte, dass sie in den Galläpfeln präexistire, unterscheidet sich vom Gerbstoff oder der Gerbsäure ausser in der Zusammensetzung, durch Krystallisirbarkeit und Indifferenz der wässerigen Lösung gegen aufgelöste Gallerte, und gegen die Auflösungen der Alkaloidsalze. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie wie jener einen dunkelblauen Niederschlag. — Das von *Scheele*, dem Entdecker der Gallussäure, zur Gewinnung derselben angegebene Verfahren besteht darin, dass man gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet, in offenen Gefäsen einige Monate sich selbst überlässt, die Masse nach dieser Zeit auspresst, den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle durch Auflösen und Behandeln mit Thierkohle entfärbt. *Liebig* schreibt folgendes, innerhalb einer kürzeren Zeit ausführbares, Verfahren vor: Eine Auflösung von reiner Gerbsäure, oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepresst, und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Säure auf zwei Wasser) getragen so lange als er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, lässt man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Krystalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch Umkrystallisiren, löst die schwarzgefärbten Krystalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsaures Bleioxyd, und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas. Beim Erkalten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Gallussäure in feinen seidenartigen Nadeln von weisser oder schwachgelblicher Farbe aus. Sie ist geruchlos, schmeckt säuerlich zusammenziehend, löst sich in 3 kochendem, in 100 kaltem Wasser, leichter in Alkohol, schwierig in Aether. Bei + 100° verlieren die Krystalle 9,25 Procent Wasser, die rückständige Säure hat sich durch die Analyse und das Verhalten gegen Sauerstoffbasen als eine den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{7}H^{2}O^{3} + 2 H^{2}O$ entsprechend zusammengesetzte zweibasische Säure ergeben, welches Wasser ganz oder theilweise durch entsprechende Aequiv. fixer Basis ersetzt werden kann. Durch den Einfluss der Wärme wird die Gallussäure zersetzt in Kohlensäure, Pyrogallussäure und Melangallussäure

ACIDUM TARTARICUM.

$H^2O\overline{T} = H^2O\,C^4H^4O^5 = 937{,}92.$

Synonyme. Sal essentiale Tartari. *Acide tartrique* ou *tartreux.* Weinsteinsäure, Weinsäure.

§ 76. *Vorkommen.* Die Weinsteinsäure ist ein ausschliessliches Product des vegetabilischen Organismus und hat bis jetzt noch nicht, weder unmittelbar noch mittelbar, künstlich dargestellt werden können. Sie kommt in vielen vegetabilischen Säften, z. B. in den von Weinbeeren, Tamarinden, mit Kali zu einem sauren Salz (Weinstein) und ebenso auch mit Kalk verbunden vor. In chemischen Laboratorien wird sie aus dem weinsteinsauren Kalk, welchen man durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Kalk (*a*) und weitere Präcipitation des entstandenen neutralen weinsteinsauren Kali's mit Chlorcalcium (*b*) erhält, durch Zersetzung desselben mittelst Schwefelsäure (*c*) abgeschieden.

$$(a)\ \underbrace{KO\,H^2O\,2\overline{T}}_{\text{s. weinstein. Kali.}} + \underbrace{CaO\,CO^2}_{\text{kohlens. Kalk.}} = \underbrace{KO\,\overline{T}}_{\text{neutr. weinsteins. Kali.}} + \underbrace{CaO\,\overline{T}}_{\text{weinsteins. Kalk.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

$$(b)\ \underbrace{KO\,\overline{T}}_{\text{neutr. weinsteins. Kali.}} + \underbrace{Ca\,Cl^2}_{\text{Chlorcalcium.}} = \underbrace{CaO\,\overline{T}}_{\text{weinsteins. Kalk.}} + \underbrace{K\,Cl^2}_{\text{Chlorkalium.}}$$

$$(c)\ \underbrace{CaO\,\overline{T}}_{\text{weinsteins. Kalk.}} + \underbrace{H^2O\,SO^3}_{\text{Schwefelsäurehydrat.}} = \underbrace{CaO\,SO^3}_{\text{schwefels. Kalk.}} + \underbrace{H^2O\,\overline{T}}_{\text{Weinsteinsäurehydrat.}}$$

Die vom schwefelsauren Kalk getrennte Weinsteinsäurelösung wird durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. — Die Weinsteinsäure des Handels ist nicht selten durch etwas Schwefelsäure, Kalk und wohl auch Bleioxyd, von den bei der Fabrikation angewandten Bleigefässen herrührend, verunreinigt, daher sie behufs der medicinischen Anwendung durch Auflösen in reinem Wasser und langsames Verdunsten der Auflösung, wobei sich gewöhnlich grosse tafelförmige Krystalle (dem 2- und 1gliedrigen System angehörend) bilden und die fremden Beimengungen in der Mutterlauge zurückbleiben, gereinigt werden muss.

§ 77. *Eigenschaften.* Die reine Weinsteinsäure bildet trockne, farb- und geruchlose wasserhelle Krystalle, welche Weinsteinsäurehydrat ($H^2O + \overline{T}$) sind, also gegen 14 Proc. Wasser chemisch gebunden enthalten. Die durch Vereinigung mit einem basischen Oxyd entwässerte Säure besteht in 100 Theilen aus 36,8 Kohlenstoff, 3,0 Wasserstoff und 60,2 Sauerstoff, entsprechend den oben bemerkten stöchiometrischen Verhältnissen. Die Krystalle der Weinsteinsäure sind an der Luft unveränderlich, schmelzen im Feuer *) und verkohlen endlich unter Verbreitung eines eigenthümlichen, brenzlichen Geruchs; sie sind in

*) Wird das Schmelzen der krystallisirten Weinsteinsäure mit der Vorsicht ausgeführt, dass keine Bräunung stattfindet, so entweicht nur aus einem Theil derselben das Hydratwasser; die hierdurch entwässerte Säure bleibt mit dem übrigen Theile, welcher sein Hydratwasser nicht verloren hat, im Zustande eines indifferenten Körpers verbunden zurück, und modificirt so die Eigenschaften derselben. In Berührung mit Wasser geht jedoch die so veränderte Säure (Tartrel- und Tartrilsäure) durch Aufnahme von Wasser allmälig wieder in den ursprünglichen Zustand über.

Wasser und Weingeist leicht löslich. Die wässrige Lösung schmeckt stark sauer, ist farb- und geruchlos, hinterlässt beim Verdunsten und Erhitzen auf Platinblech einen kohligen Rückstand und bringt in nicht allzuverdünnten Auflösungen von Kalisalzen weisse krystallinische Niederschläge von saurem weinsteinsauren Kali hervor. Aufgelöstes essigsaures Blei wird davon weiss niedergeschlagen, ebenso auch Kalkwasser im Ueberschuss angewandt, aber nicht Gypswasser und ebenso wenig aufgelöstes Kupferoxydammoniak. Nach der S. 80 entwickelten *Liebig*'schen Theorie von der chemischen Constitution der organischen Säuren gehört die Weinsteinsäure den zweibasischen Säuren an und die Formel für die krystallisirte Säure ist $C^8H^8O^{10} + 2H^2O$, welches Wasser ganz oder zur Hälfte durch Aequivalente von oxydirten Basen ersetzt werden kann, wodurch im ersten Falle die neutralen, im zweiten die sauren weinsteinsauren Salze entstehen. Die oxydirte Base kann im ersten Falle einartig oder zweiartig sein; letzteres giebt die weinsteinsauren Doppelsalze, welche durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können.

§ 78. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Weinsteinsäure im trocknen Zustande als solche an der leichten Auflöslichkeit in Wasser und Weingeist, an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech, der stark sauren Reaction der Auflösung und vor Allem an dem krystallinischen Niederschlage, welchen sie in der nicht allzuverdünnten Auflösung irgend eines Kalisalzes hervorbringt.

Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und dem Klarbleiben der Lösung beim Vermischen mit der dreifachen Menge starkem Weingeist. — Das Gegentheil verräth in dem einen und dem andern Falle fremde salzartige Beimengungen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, salzsauren Baryt, salpetersaures Silber und Gypslösung — das Gegentheil würde bei ersterem Reagens Metalle, bei dem zweiten Schwefelsäure, bei dem dritten Salzsäure, bei dem vierten endlich Oxalsäure zu erkennen geben*)

§ 79. *Weinsteinsaure Salze.* Mit den Alkalien, Erden und den basischen Oxyden der schweren Metalle, bildet die Weinsteinsäure die weinsteinsauren Salze (Sales tartarici, Tartrates), von denen nur die

---

*) In den meisten Trauben und dem daraus gewonnenen Weinstein ist ausser der Weinsteinsäure noch eine andere Säure enthalten, welche man Traubensäure (Acidum racemicum s. uvicum s. paratartaricum) genannt hat. Diese ist zwar im wasserleeren Zustande qualitativ und quantitativ eben so zusammengesetzt, wie die Weinsteinsäure, enthält aber im krystallisirten Zustande 2 MG. Wasser, wovon die Hälfte Krystallwasser ist und in warmer Luft entweicht, indem die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen; ausserdem unterscheidet sich die Traubensäure von der Weinsteinsäure durch ein anderweitig abweichendes chemisches und physisches Verhalten, so unter andern durch eine viel geringere Löslichkeit in Wasser und durch die weisse Trübung, welche die Auflösung in gesättigtem Gypswasser nach einiger Zeit hervorbringt, was die gewöhnliche Weinsteinsäure nicht thut. Dieser Niederschlag, traubensaurer Kalk, unterscheidet sich von dem durch Oxalsäure hervorgebrachten dadurch, dass er in destillirtem Essig löslich ist, was mit dem oxalsauren nicht der Fall ist.

neutralen, welche ein Alkali, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Thonerde als Basis enthalten, in Wasser leicht löslich sind; die unlöslichen werden durch einen grossen Ueberschuss von Säure auflöslich gemacht. Die neutralen alkalischen Salze werden durch Zusatz von noch 1 MG. Säure in saure Salze verwandelt, welche in Wasser schwer löslich sind, besonders das Kalisalz. Die fehlende Base in diesen Salzen ist durch 1 MG. Wasser ersetzt. Neutralisirt man die vorwaltende Säure mit einer andern Base, als diejenige ist, welche bereits darin enthalten ist, so entstehen leicht lösliche Doppelsalze. Im Feuer, z. B. beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, werden die weinsteinsauren Salze zerstört, sie verkohlen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches und hinterlassen kohlensaures Salz mit Kohle gemengt, wenn die Base zu den alkalischen und alkalisch-erdigen gehört. — In Auflösung erkennt man die weinsteinsauren Salze leicht an ihrem Verhalten gegen aufgelöstes schwefelsaures Kali — beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali, dessen Bildung überhaupt für die Weinsteinsäure charakteristisch ist.

ACONITIUM.

Synonyme. Aconitinum. *Aconitine.* Aconitin.

§ 80. *Vorkommen und Gewinnung.* Mit dem Namen Aconitin hat man das in mehreren Species von Aconitum, besonders in Aconitum Napellus, vorkommende, mit alkalischen Eigenschaften begabte narkotische Princip bezeichnet. Die Darstellung ist schwierig, erfordert viel Umsicht und liefert verhältnissmässig nur geringe Ausbeute. Man stellt es entweder aus dem Safte der frischen Pflanze, oder es wird aus den getrockneten Blättern derselben ausgezogen. Aus dem Safte erhält man es, wenn man ihn nach dem Aufkochen und Filtriren mit Kalkerdehydrat versetzt, wohl durchschüttelt und mit kohlensaurem Kali vermischt. Das Gemisch wird dann mit Aether so oft wiederholt geschüttelt, als dieser noch etwas Aconitin auszieht, welches hierauf nach Abdestillation des Aethers zurückbleibt. Auch wird es aus dem frisch bereiteten Extracte dieser Pflanze auf gleiche Weise erhalten. — Aus den getrockneten Blättern wird es auf folgende Weise dargestellt: die gepulverten Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, die Alkohollösung wird mit Kalkerdehydrat versetzt und filtrirt, das Filtrat mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, wieder filtrirt, darauf der grösste Theil Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit ein wenig Wasser vermischt, und hierauf der Rest vom Alkohol durch Verdunsten in einem offenen Gefässe daraus entfernt. Die Flüssigkeit bringt man zum Absetzen an einen kalten Ort. Die geklärte Flüssigkeit zersetzt man dann mit kohlensaurem Kali, presst den entstandenen Niederschlag zwischen Löschpapier wohl aus, so lange als dieses noch etwas aufnimmt, und zieht ihn getrocknet mit wasserfreiem Alkohol aus; die Lösung wird nun mit Blutlaugenkohle entfärbt, mit Wasser vermischt und der Verdunstung überlassen. Ist das Aconitin, welches sich dabie absetzt, noch gefärbt, so muss es mit Schwefelsäure verbunden, die

Lösung mit Kalkerdehydrat zersetzt, und dann das Aconitin mit Aether ausgezogen werden. Das Aconitin, welches jetzt nach Verdunsten des Aethers zurückbleibt, wird wieder in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt, und verdunsten gelassen, wobei sich das Aconitin absetzt.

§ 81. *Eigenschaften.* Das Aconitin zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus. Es krystallisirt schwierig in Körnern, bildet gewöhnlich eine glasglänzende, durchscheinende farblose, trockene, gesprungene Masse, welche zerrieben ein weisses Pulver giebt. Geruch besitzt es nicht, schmeckt aber bitter, scharf und hintennach kratzend, jedoch bei weitem nicht so scharf, wie die Pflanze beim Kauen, deren scharfer Geschmack von einer anderweitigen darin enthaltenen scharfen und flüchtigen Substanz herrührt. Ins Auge gebracht erweitert es die Pupille nur für eine kurze Zeit. Es ist nicht flüchtig, in 150 kaltem und 50 kochendem Wasser löslich, die Auflösung reagirt stark alkalisch, wird durch Platinlösung nicht gefällt, aber durch Galläpfelaufguss stark getrübt. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelblich, dann schmutzig violettroth. Verdünnte Säuren werden davon vollkommen neutralisirt, bilden damit unkrystallisirbare Salze, welche zu gummiartigen Massen eintrocknen, scharf und bitter schmecken und giftig wirken.

AETHER.

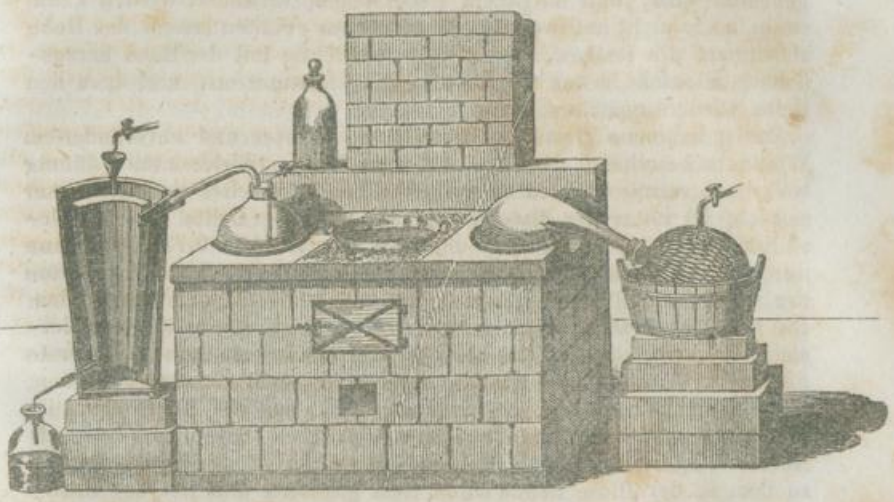
$C^4H^{10}O = 462,88$.

Synonyme. Aether sulfuricus Ph. Bor., Aether s. Naphtha Vitrioli, Oleum Vitrioli dulce. *Æther sulphurique* ou *vitriolique.* Aether, Schwefeläther, Weinäther.

§ 82. *Bildung.* Der Aether wird durch Destillation einer Mischung aus nahe gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und starkem Weingeist gewonnen. Hierauf allein bezieht sich das Beiwort sulfuricus, denn der Aether selbst enthält weder Schwefelsäure, noch überhaupt Schwefel in seiner Mischung, und die Wirkung der Schwefelsäure im Aetherbildungsprocesse beschränkt sich darauf, dem Weingeiste Sauerstoff- und Wasserstoffantheile zu entziehen, und zwar in demselben gegenseitigen Verhältnisse, worin diese Stoffe Wasser bilden (§ 131). 100 Theile wasserleerer Weingeist, welche 52,66 Kohlenstoff, 34,44 Sauerstoff und 12,90 Wasserstoff enthalten, liefern nämlich unter Verlust von 17,213 Sauerstoff und 2,147 Wasserstoff (= 19,36 Wasser) 80,64 Aether, worin 52,66 Kohlenstoff, 17,227 Sauerstoff und 10,753 Wasserstoff enthalten sind. — Der Aetherbildungsprocess ist einer der interessantesten chemischen Vorgänge, dessen Erforschung und Erklärung von jeher die Aufmerksamkeit und Thätigkeit der ausgezeichnetsten Chemiker in Anspruch genommen und zahllose Versuche ins Leben gerufen haben, welche in ihrer Gesammtheit sehr viel dazu beigetragen, die organische Chemie auf den gegenwärtigen Standpunkt der Ausbildung zu bringen. Die Ausführung dieses Processes geschieht in pharmaceutischen Laboratorien sehr zweckmässig folgendermassen.

In einer der Seitenkapellen des S. 52 beschriebenen Ofens befindet

sich über einer Sandschicht von $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe ein weit und kurzhalsiger Kolben von angemessener Grösse, welcher bis zur Wölbung und darüber mit Sand umgeben wird. Dieser Kolben wird reichlich $\frac{2}{3}$ mit einer erkalteten Mischung aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen Weingeist von 85 bis 90 Procent voll gegossen, und auf dessen Mündung hierauf ein flacher doppelt tubulirter kupferner



Helm, wie ihn die vorstehende Figur darstellt, mittelst eines Kitts aus Leinmehl und Wasser, dem man etwas gepulverten Aetzkalk untermischt hat, fest aufgekittet, und die Fugen dann noch mit einem Leinwandstreifen, welcher mit einem Brei aus gelöschtem Kalk und Eiweiss bestrichen ist, überkleidet. Das Abzugsrohr des Helms mündet in die bleierne Kühlvorrichtung des mit kaltem Wasser angefüllten Kühlapparats. In dem einen Tubus des Helms wird ein im rechten Winkel gebogenes Glasrohr so angebracht, dass es mit dem inneren Schenkel einen Zoll tief in die Flüssigkeit taucht, durch den äusseren aber mit dem, durch einen Hahn verschliessbaren, horizontalen Ausflussrohr einer zweckmässig postirten Blechflasche, welche als Weingeistreservoir dient, in Verbindung steht. In dem zweiten Tubus ist ein zweites am inneren Ende zugeschmolzenes, am äusseren hackenförmig gebogenes Rohr mit Hülfe eines durchbohrten Pfropfens so befestigt, dass es mit dem inneren verschlossenen Ende einen halben Zoll in die Flüssigkeit reicht. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet worden, wird Feuer gegeben, und der Inhalt des Kolbens in lebhaftes Kochen versetzt. Sobald soviel Flüssigkeit überdestillirt ist, dass das verschlossene Ende des einfachen Rohres ausserhalb der Flüssigkeit steht, wird der Hahn des Weingeistreservoirs geöffnet und soviel Weingeist nachfliessen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, was man leicht mittelst des verschlossenen Rohres erkennt, dessen Ende weder sehr in die Flüssigkeit tauchen, noch auch sehr darüber herausragen darf. So lange man dies so erhält, steht der Siedepunkt

der Flüssigkeit stationär auf 140° C., und der Process kann sehr lange unterhalten werden, ohne dass es nöthig wäre, die Mischung im Kolben zu erneuern. Auch in dem Falle, wo in Folge eines zu langsamen Zufliessens des Weingeistes die Verkohlung so überhand genommen, dass sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Lage harziger Substanz ganz bedeckt findet, wodurch das Entweichen des Aethergases gehemmt wird, und leicht ein Uebersteigen veranlasst werden kann, ist es noch nicht nothwendig. Man darf nur erkalten lassen, den Helm abnehmen, die festgewordene Decke vorsichtig mit der Hand herausholen, allenfalls etwas frische Mischung hinzusetzen, und dann den Helm wieder appliciren.

Das gewonnene Destillat, aus Aether, Wasser und unverändertem Weingeist bestehend, wird in einer passenden Destillirblase mit $\frac{1}{3}$ dünner Kalkmilch vermischt, und bei gelindem Feuer, welches ebenfalls besser seitlich, als unter der Blase angebracht wird, ein Drittel davon abdestillirt. Dieses Destillat zeigt ein spec. Gewicht = 0,730 und kann durch Rectification aus dem Wasserbade, nach vorherigem Zumischen der Hälfte reinen Wassers, auf 0,725 (bei + 14° R.) gebracht werden. Die Destillation wird weiter fortgesetzt, so lange als noch etwas Geistiges übergeht, das Destillat aber in zwei Theile fractionirt. Die erste Portion wird zuerst allein in die wohlgereinigte Blase zurückgegeben, etwas geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt, und die Hälfte abdestillirt. Dieses zeigt ein spec. Gewicht von 0,810 bis 0,815 und kann als Aetherweingeist verbraucht werden. Hierauf wird die zweite Portion zu dem in der Blase befindlichen Rest gegossen und mit der Rectification fortgefahren, so lange als noch Weingeist abdestillirt, das Destillat aber gleichfalls fractionirt, die erste Portion als hinreichend starker Weingeist von Neuem zur Aetherbereitung verwandt, die zweite für sich aufbewahrt, bis eine zur Concentration hinreichende Menge sich aufgesammelt hat.

§ 83. *Aetiologie des Vorganges bei der Aetherbildung.* Die Aetherbildung in der eben beschriebenen Operation beruht im Wesentlichen auf 3 Punkten.

1. Auf die Entmischung des an sich vollkommen neutralen Alcohols in Wasser und einen basischen Körper, Aethyloxyd genannt, wenn derselbe mit Schwefelsäure, welche noch nicht so weit mit Wasser verdünnt ist, dass ihre basische Anforderung dadurch neutralisirt ist, in Berührung gesetzt wird. — Diese Entmischung tritt stets ein, wenn die angewandte Schwefelsäure weniger als 4 MG. oder 47 Procent Wasser enthält, und findet um so vollkommener statt, je wasserärmer die Säure und je weniger beim Vermischen die Erwärmung vermieden wird; sie findet nicht mehr statt, wenn die Säure mehr als 4 MG. Wasser enthält, tritt aber noch ein, wenn diese Mischung erhitzt wird.

Dieser Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:

$$\underbrace{C^4H^{12}O^2 + H^2O}_{\text{Weingeist von 85\%}} + \underbrace{3\,(H^2O\,SO^3)}_{\text{concentr. Schwefelsäure.}} = \underbrace{(\tfrac{3}{10}\,AeO\,SO^3 + H^2O\,SO^3)}_{\text{doppelt schwefelsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{SOS^3\;4\,H^2O}_{\text{4fach gewässerte Schwefelsäure.}}$$

2. Auf die Zerlegung der also enstandenen schwefelsauren Verbindung in freie Säure und freie Base bei einer bis zu dem Punkte

gesteigerten Temperaiur, wo die Tension der flüchtigen Base über die Anziehung zwischen ihr und der Säure die Oberhand erhält. — Diese Zerlegung findet bei einer Temperatur zwischen 120—160° statt, am vollkommensten aber bei 140°; endlich

3. auf die Umsetzung der das basische Aethyloxyd constituirenden Elemente zu einem neutralen Körper (Aether) in dem Augenblicke, wo ersteres dem Einflusse der Säure entzogen wird, also:

saures schwefels. Aethyloxyd. — 4fach gew. Schwefels. — Schwefels. — Aether. — Wasser.

$$(\tfrac{4}{10}AeOSO^3 + H^2OSO^3) + (SO\ 4\ H^2O) = 3(H^2OSO^3) + (C^4H^{10}O) + 2H^2O$$

Das gleichzeitige Auftreten von Aether und Wasser, ohne dass beide sich zu Alcohol vereinigen, wie dies sonst immer der Fall ist, wenn Aethyloxyd im Momente seiner Ausscheidung mit Wasser in Berührung kommt, rührt daher, dass die combinirten Elemente des Aethyloxyds in dem Augenblicke, wo sie mit freiem Wasser, erzeugt durch dessen Verdampfung aus der gewässerten Schwefelsäure in der sich bildenden Aethergasatmosphäre, zusammentreffen, bereits die Umsetzung zu Aether erfahren haben, zwischen welchem und Wasser keine Wechselwirkung mehr stattfindet. Wollte man übrigens Weingeist und Schwefelsäure in den durch das obige Schema ausgedrückten Verhältnissen (7 : 18) anwenden, so würde sehr bald durch die zersetzende Einwirkung der regenerirten wasserarmen Schwefelsäure auf den Aether eine starke Verkohlung eintreten. Man nimmt daher gewöhnlich $\frac{1}{8}$ mal mehr Weingeist, so dass die Mischung unzersetzten Weingeist enthält, welcher sogleich die freiwerdende Schwefelsäure aufnimmt une in deren Folge ebenfalls dieselbe Umwandlung erleidet. — Uebrigens ist die Schwefelsäure nicht die einzige Substanz, welche die Entmischung des Weingeistes in Aether veranlassen kann. Noch mehrere andere fixe Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, wirken ähnlich, nur minder kräftig; und setzt man Weingeist in hoher Temperatur (150—160° C.) der Einwirkung nicht saurer Körper aus, welche bei dieser Temperatur noch eine bedeutende Anziehung zum Wasser äussern, so erleidet er dieselbe Umwandlung, nur ist hier die wirkende Ursache eine andere.

§ 84. *Eigenschaften.* Der Aether ist eine farblose, sehr dünne und sehr flüchtige, äusserst leicht entzündliche Flüssigkeit, von starkem angenehmen Geruche, aromatisch kühlendem, süsslichen Geschmack, besitzt im reinsten Zustande ein spec. Gewicht = 0,720 bei + 15°, siedet bei + 36° und erstarrt bei — 40°, löst sich in 10 Theilen Wasser und in jeder Menge Weingeist auf, ist ein kräftiges Auflösungsmittel für Kampfer, ätherische und fette Oele (Ricinusöl, Leinöl, Mandelöl, Baumöl, Bilsensaamenöl, Crotonöl), manche Harze (Kolophonium, Opobalsamum, Aloëharz, das Harz des Euphorbiums, der Senegawurzel, der Farrnkrautwurzel, des Guajaks, des Scammoniums)*), natürliche Balsame**) (venetianischer Terpentin, Mekkabalsam, Canadischer Balsam,

*) Viele Harze, so das Jalappenharz und die meisten natürlich vorkommenden Harze, werden vom Aether nur theilweise aufgelöst, und können mittelst desselben in ein in Aether lösliches und in Aether unlösliches Harz zerlegt werden.

**) Der Perubalsam, das Benzoëharz sind in Aether nur zum geringsten Theile löslich, und zwar um so weniger, je reiner der Aether ist.

Copaivabalsam), einige Chlormetalle (Eisen-, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid).

§. 85. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Aether leicht am Geruche, und seinem Aufschwimmen auf Wasser beim Vermischen mit einem gleichen Volum von diesem letztern. — Die Tauglichkeit des Aethers zur medicinischen Anwendung bedingt folgendes Verhalten:

a. das spec. Gewicht darf nicht höher als 0,725 sein, und Wasser nicht mehr als $\frac{1}{10}$ davon aufnehmen — gegenfalls er zu viel Wasser und Weingeist beigemengt enthält;

b. der Geruch muss rein und angenehm, weder fuselig noch schwefelig sein; die wässerige Auflösung darf Lackmuspapier nicht röthen, nach dem Aufkochen nicht trübe erscheinen und fuselig riechen, gegenfalls enthält der Aether schwefelige Säule, Fuselöl oder Weinöl, und ist nicht gehörig rectificirt.

c. Mit zehn Theilen Schwefelwasserstoffwasser muss er eine vollkommen klare Auflösung liefern — eine dunkle Trübung verräth metallische Verunreinigungen.

§ 86. *Chemischer Charakter.* Die Zusammensetzung des Aethers entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^{10}O$, diese Elemente können aber auf verschiedene Weise mit einander combinirt sein, entweder bilden sie eine neutrale Combination erster Ordnung, welche wir eben Aether nennen, oder eine basische Combination zweiter Ordnung, welche den Namen Aethyloxyd erhalten hat, in sofern nämlich das Kohlenwasserstoffradical $= C^4H^{10}$ oder abgekürzt $\frac{4}{10}$ Ae Aethyl genannt wird. Der Aether existirt nur im freien, das Aethyloxyd nur in mit Säuren verbundenem Zustande. Die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren sind entweder neutral oder sauer. Die ersteren constituiren die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten oder Naphten, z. B. essigsaures Aethyloxyd oder Essigäther, salpetrigsaures Aethyloxyd oder Salpeteräther, welche in Berührung mit flüssigen Aetzalkalien in der Art sich zersetzen, dass sich die Säure mit dem Alkali verbindet, während das Aethyloxyd im Momente seiner Ausscheidung Wasserbestandtheile aufnimmt und zu Alcohol wird. Die sauren Aethyloxydsalze, die sogenannten Aethersäuren, enthalten, analog den sauren Salzen mit anorganischer Basis, für die fehlende Base ein Aequivalent Wasser; sie bilden durch Neutralisation der freien Säure durch anorganische Basen Salze, welche in ihren Eigenschaften sehr abweichen von denen, die dieselbe Säure mit den anorganischen Basen ganz allein erzeugt, daher man auch das saure Aethyloxydsalz im Ganzen als eine eigene Säure zu betrachten und demgemäss zu benennen pflegt, z. B. Aetherschwefelsäure (§ 453), Aetherphosphorsäure u. s. w. Dem Aethyloxyd entsprechen ähnliche Verbindungen des Aethyls mit den übrigen Oxygenoiden, so mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w., welche man Aethychlorür, -bromür, -jodür, -sulfür genannt hat. Man hat diese Verbindungen auch als Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoffäther bezeichnet, entsprechend der Ansicht, nach welcher Aethyloxyd als das Hydrat eines Doppelkohlenwassertoffes, dessen MG. 4 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff (Aetherin von *Mitscherlich* $= C^4H^8$) einschliesst, also als Aetherinhydrat ($= C^4H^8 + H^2O$), betrachtet wird. Das Aethylchlorür ($C^4H^{10}Cl^2$) ist als Bestandtheil des Spiritus muriat. aeth. von einigem pharmaceutischen Interesse (vergl.

§ 96.). Das Aethylsulfür ($C^4H^{10}S$) ist in theoretischer Beziehung interessant; für sich ist es noch nicht isolirt dargestellt, aber wohl in Verbindung mit Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) und vielen metallischen Schwefelbasen. Das Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl ($= C^4H^{10}S + H^2S$) wurde von *Zeise* entdeckt, als er Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali destillirte, wobei sich gleichzeitig schwefelsaures Kali bildete, denn $(KS + H^2S) + (C^4H^{10}OSO^3 + KOSO^3) = 2\,(KOSO^3) + (C^4H^{10}S + H^2S)$. *Zeise* betrachtete es als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $C^4H^{10}S^2$ sei, die Wasserstoffsäure also $(C^2H^{10}S^2) + 2\,H$. Diese nannte er Mercaptan (von mercurium captans, aus dem Grunde, weil es mit grosser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt). Er nahm an, dass dieser Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werden könne, und nannte den mit den Metallen verbundenen Körper, d. h. das Radical der Wasserstoffsäure, $C^4H^{10}S^2$, Mercaptum, während die Verbindung im Allgemeinen mit Mercaptid bezeichnet wurde. Bringt man Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl (Aethylsulfhydrat von *Berzelius*, Mercaptan von *Zeise*) mit Kalium oder Natrium in Berührung, so wird Wasserstoff entwickelt und Schwefelkalium-Schwefeläthyl, $C^4H^{10}S + KS$ (Kaliummercaptid $= K + C^4H^{10}S^2$) erzeugt. Uebrigens kann das Mercaptum auch betrachtet werden als Alkohol, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist $= C^4H^{12}S^2$, also auch als Aetherinbisulfhydrat $= C^4H^8 + 2\,H^2S$.

§ 87. *Oelbildendes Gas. Elayl.* Wenn Alkohol, anstatt mit gleichviel, mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die Mischung der Destillation unterworfen wird, wobei die Temperatur allmälig bis + 200° steigt: so entbindet sich, unter gleichzeitiger Bildung eines festen, schwarzen schwefelhaltigen Körpers (Resina Manchini, deren Auflösung in Weingeist ehemals unter dem Namen Essentia dulcis officinell war) von noch unbekannter Natur, viel Gas, welches grösstentheils aus einer Kohlenwasserstoffgasart besteht, deren Zusammensetzungsverhältnisse der empirischen Formel CH^2 entsprechen. Man hat dieses Gas ölbildendes Gas genannt, wegen seiner Eigenschaft mit Chlorgas sich zu einer ölartigen Flüssigkeit zu verdichten; auch Doppeltkohlenwasserstoff ist es genannt worden, in Bezug auf die relativen Volumverhältnisse seiner Bestandtheile. Nachdem man aber noch viele andere Kohlenwasserstoffverbindungen von ähnlicher procentischer Zusammensetzung, aber sehr abweichendem anderweitigen Verhalten kennen gelernt hat, kann diese Bezeichnung nur noch als Gattungs- aber nicht als Speciesname ferner gebraucht werden. Das durch Hindurchleiten durch Kalkmilch und Schwefelsäure von schwefeliger Säure, Aether- und Alkoholgas gereinigte ölbildende Gas besitzt ein spec. Gew. = 0,98, schliesst demnach in einem Volum 1 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Wasserstoff ein; es verhält sich rücksichtlich seines chemischen Wirkungsvermögens einem organischen Radical ähnlich, und *Berzelius* nennt es in dieser Beziehung Elayl, gleichsam als Uebersetzung von ölbildend, und bezeichnet sein MG., welches 2 Vol. des Gases einschliesst, durch das Zeichen El^2 ($= 2\,CH^2 = 177{,}834$). *Mitscherlich*, welcher es als das Aetherradical betrachtet, legt ihm demzufolge ein doppelt so grosses MG. bei, und nennt es Aetherin. Die ölähnliche Verbindung, welche wie oben erwähnt, durch Wechselwirkung zwischen ölbildendem Gas und Chlorgas entsteht, nennt *Berzelius* Elaylchlorür ($= El^2Cl^2$), *Mitscherlich* Chloräthérin. Dem

Elaylchlorür entspricht ein Elaylbromür und Elayljodür oder Brom- und Jodätherin. Das ölbildende Gas wird von wasserleerer Schwefelsäure begierig absorbirt, und es entsteht eine krystallinische Verbindung, worin auf 1 MG. Elayl 2 MG. Schwefelsäure ($= C^2H^4\,2\,SO^3$) enthalten sind; *Berzelius* ist geneigt, diese Verbindung als unterschwefelsaures Elayloxyd $= El^2O + S^2O^5$ anzusehen; sie entsteht ebenfalls, wenn man wasserfreien Alkohol oder Aether, stark abgekühlt oder sehr langsam, den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lässt. In Wasser aufgelöst bis $+ 100^0$ erhitzt, zersetzt sie sich in Schwefelsäure und Isäthionsäure, $= C^4H^{10}O\,2\,SO^3$, eine saure Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung, wie das zweifachschwefelsaure Aethyloxyd (Aetherschwefelsäure § 453) hat und mit allen Basen lösliche, krystallisirende Salze bildet, die aber in ihren Eigenschaften von den Aethyloxyddoppelsalzen durchaus verschieden sind. Man kann daraus weder Aether noch Alcohol abscheiden, und mit Kalihydrat erhitzt, bilden sie schwefeligsaures Kali. Die Isäthionsäure kann daher kein Aethyloxyd und keine Schwefelsäure enthalten, und *Berzelius* ist geneigt, sie als Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure $= C^4H^{10}O^2, S^2O^5$ zu betrachten, deren Salze nach der Formel des Barytsalzes $= BaO + C^4H^{10}O^2, S^2O^5$ zusammengesetzt sind, was aber mit der bekannten Sätigungscapacität der Unterschwefelsäure nicht übereinstimmt. Im wasserhaltigen Zustande bildet diese Säure ein dickflüssiges, sehr saures Liquidum, welches weit beständiger ist, als die Aetherschwefelsäure, da es sich noch nicht bei $+ 150^0$ zersetzt (vgl. § 83.).

AETHER ACETICUS.

$C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$ oder $AcO + AcO^3 = 1100{,}80$.

Synonyme. Naphta Aceti, Acetas aethylicus. *Ether acétique.* Essignaphtha, Essigäther.

§ 88. *Bereitung.* Der Essigäther wird durch Destillation eines Gemisches aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit Essigsäure oder einem essigsauren Salze gewonnen. Man verfährt zu diesem Behufe wie folgt:

Eine Mischung aus vier Theilen Weingeist von 85 Procent und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure, durch vorsichtiges Eintragen der letzteren in den ersteren bereitet, wobei es vortheilhafter ist, eine Erhitzung des Gemisches nicht zu vermeiden, wird in einem passenden Kolben oder bei grösseren Mengen in eine kupferne Destillirblase eingetragen, 5 Theile entwässertes essigsaures Natron zugefügt, und nach aufgesetztem Helm und wohlverwahrten Fugen bei mässigem Feuer 4 Theile abdestillirt. Das Destillat wird successiv mit kleinen Portionen Kalkmilch vermischt, bis alle saure Reaction verschwunden, dann aus der Blase 3 Theile abdestillirt. Dieses Destillat besitzt ein spec. Gewicht $= 0{,}885$ bis höchstens $0{,}890$. Wünscht man es noch freier von Wasser und Weingeist zu erhalten, so muss es nochmals über geschmolzenem Chlorcalcium rectificirt werden. — Der eben beschriebene Process beruht lediglich auf einer Wechselzersetzung der mit einander in Berührung gesetzten Substanzen. Die heiss bereitete saure Mischung ist saures schwefelsaures Aethyloxyd (vergl. § 83), welches mit dem essigsauren Natron sich zersetzt in saures schwefelsaures Natron und essigsaures Aethyloxyd, das als Essigäther überdestillirt. Je wasserhaltiger

die angewandten Stoffe sind, desto mehr ungebundene Essigsäure geht mit über, desto saurer ist mithin das erste Destillat, und um so geringer die Ausbeute an Aether.

§ 89. *Eigenschaften.* Der Essigäther ist eine farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruche und erfrischenden Geschmacke, besitzt im reinsten Zustand ein specifisches Gewicht = 0,880, besteht aus 57,88 Essigsäure und 42,12 Aether, löst sich in 7 bis 8 Theilen Wasser und in jeder Menge Weingeist auf, löst Kampfer und ätherische Oele, wird durch Aetzalkalien in Essigsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet, und in Aether, welcher sich im Ausscheidungsmomente durch Assimilation von Wasserbestandtheilen in Alkohol umwandelt, zerlegt. — Der Essigäther besitzt in Betreff der qualitativen procentischen Zusammensetzung im Aldehyd, Elaldehyd und Metaldehyd (§ 103) drei isomerische Gegenbilder; denn diese drei Körper sind, bei aller physischen und chemischen Verschiedenheit, in 100 Theilen genau gleich zusammengesetzt, nämlich: aus 55,024 Kohlenstoff, 8,983 Wasserstoff und 35,993 Sauerstoff. — Eine Mischung von Essigäther und Weingeist, gewöhnlich in den Verhältnissen von 1 : 3, bildet den Aether aceticus spirituosus oder Liquor anodynus vegetabilis (Spiritus acetico-aethereus Ph.), dessen spec. Gewicht je nach der Stärke des angewandten Weingeistes zwischen 0,895 und 0,850 schwankt. Einige Pharmakopoën schreiben eine Rectification der Mischung vor, wodurch dieselbe allerdings inniger wird.

§ 90. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Essigäther am Geruch. Die gute Beschaffenheit wird bedingt:

a. durch ein spec. Gewicht nicht über 0,895 und nicht unter 0,880, und durch eine vollkommene Auflöslichkeit in nicht mehr als 8 Theilen Wasser — gegentheils enthält er eine zu grosse Menge Wasser und Weingeist oder Aether beigemengt:

b. durch vollkommene Neutralität, reinen Geruch und vollkommene Auflöslichkeit ohne alle Trübung in 10 Theilen Wasser, wozu man einige Tropfen aufgelöstes Kaliumeisencyanür zugesetzt hat — ein röthlicher Niederschlag, bald oder nach einiger Zeit verräth Kupfergehalt, ein weisser zeigt Blei an.

AETHER FORMICUS.

$C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$ oder $AcO + FoO^3 = 925,60$.

Synonyme. Aether Formicarum, Formias aethylicus. *Ether formique* Ameisenäther, formylsaures Aethyloxyd.

§ 91. *Bereitung.* Dieser Aether, welcher nicht selten in den Apotheken verlangt wird, um mittelst desselben dem reinen Weingeist ein dem des Rum's ähnliches Aroma zu verleihen, wird nach *Woehler's* Angabe am leichtesten folgendermaassen bereitet. Man übergiesst in einem geräumigen kupfernen Destillationsapparate mit guten Kühlvorrichtungen ein inniges Gemeng von 10 Th. Stärkemehl und 37 Th. sehr feinem Braunsteinpulver mit einem Gemisch aus 30 Th. Schwefelsäure 15 Theile Wasser und 15 Theile höchst rectificirtem Weingeist, lutirt den Helm auf und bringt den Inhalt durch einige glühende Kohlen oder am besten durch angezündetes Stroh zum Sieden. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, was man an dem Heisswerden des

Helms erkennt, nimmt man das Feuer heraus, und kühlt den Helm und den oberen Theil der Blase soviel wie möglich durch Umschlagen von nassen Tüchern ab, denn es tritt alsbald eine sehr heftige Reaction ein und der Aether destillirt in einem starken Strahle über. Sobald die heftige Einwirkung nachgelassen hat, bringt man wieder Feuer unter die Blase und destillirt so lange, als noch das Destillat Aether enthält. In dem Destillat wird, behufs der Abscheidung des Wassers und des Weingeist, eine angemessene Menge geglühtes Chlorcalcium aufgelöst und der abgenommene Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Zur vollständigen Reinigung behandelt man ihn noch einmal auf gleiche Weise.

Der Vorgang bei diesem Processe ist folgender:

Zuerst wird das Stärkemehl durch das Uebermaass an Schwefelsäure unter Assimilation von Wasserbestandtheilen in Zucker ($= C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$), dieser letztern aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Manganhyperoxyd in Kohlensäure, Wasser- und Ameisensäure verwandelt:

$$\overset{\text{Zucker.}}{C^6H^{12}O^6} + \overset{\text{Braunstein.}}{8\,(MnO^2)} + \overset{\text{Schwefelsäure.}}{8\,SO^3 + aq.} =$$

$$\overset{\text{Ameisensäure.}}{2\,(C^2H^2O^3)} + \overset{\text{Kohlensäure.}}{2\,(CO^2)} + \overset{\text{Wasser.}}{4\,(H^2O)} + \overset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd.}}{8\,MnOSO^3 + aq.}$$

Die Ameisensäure bildet im Momente der Entstehung durch Reaction auf den Weingeist Ameisenäther, der als solcher überdestillirt.

$$\overset{\text{Ameisensäure.}}{2\,(C^2H^2O^3)} + \overset{\text{Weingeist.}}{2\,(C^4H^{12}O^2)} = \overset{\text{Ameisenäther.}}{2\,(AeOFoO^3)} + \overset{\text{Wasser.}}{2\,(H^2O)}.$$

§ 92. *Eigenschaften.* Der reine Ameisenäther ist eine wasserhelle, durchdringend nach Arak riechende Flüssigkeit, schmeckt stark gewürzhaft, kühlend, besitzt ein spec. Gewicht = 0,912, seidet bei + 54°C, löst sich in 10 Theilen Wasser, die Auflösung wird aber bald sauer durch Ausscheidung von Ameisensäure. Dieses letztere ist auch mit dem Aether der Fall, wenn er nicht durch die Behandlung mit Chlorcalcium möglichst entwässert worden ist.

Erkennung. Man erkennt den Ameisenäther als solchen am Geruch und ausserdem daran, dass die wässerige Lösung beim Erhitzen mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silbers eine Reduction des Silbers bewirkt.

AETHER HYDROCYANICUS.

$$AeCy^2 = C^4H^{10} + C^2N^2 = 690{,}16.$$

Synonyme. Aether prussicus, Cyanetum aethylicum. *Ether prussique, Cyanure d'Ethyl.* Blausäureäther, Cyanwasserstoffäther. Aethylcyanür.

§ 93. *Bereitung.* Diese Verbindung, welche unlängst von *Magendie* als Arzneimittel in Vorschlag und Anwendung gebracht worden ist, wird durch Destillation eines Gemisches aus 8 Theilen wasserleerem Cyankalium und 20 Theilen schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali in einer Glasretorte mit gut abgekühlter Vorlage erhalten. — Die Zersetzung erfolgt erst bei einer ziemlich hohen Temperatur und man bekommt ein farbloses Liquidum, dem man durch Schütteln mit gleichviel Wasser die beigemengte schwefelige Säure, Blausäure und den

Weingeist entzieht. Man trennt hierauf den aufschwimmenden Aether mit Hilfe eines Scheidetrichters vom Wasser und rectificirt ihn über Chlorcalcium.

Eigenschaften. Das reine Cyanathyl ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit von widerlichem knoblauchartigen Geruch, besitzt ein spec. Gew. = 0,787 bei + 15°, siedet bei 82°, löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen aber in Alkohol und Aether; wirkt giftig.

AETHER SPIRITUOSUS.

Synonyme. Spiritus sulfurico-aethereus Ph., Aether alcoholisatus, Spiritus Aetheris sulfurici, Liquor anodynus mineralis *Hoffmanni*, Acidum Vitrioli dulce. *Ether alcoolisé*, *Liqueur anodyne minerale.* Aetherweingeist, Hoffmann's schmerzstillende Tropfen.

§ 94. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses vielbeliebte Heilmittel ist eine Auflösung von reinem Aether in der dreifachen Menge höchst rectificirtem Weingeist. Einige Pharmakopoën schreiben eine Rectification der Mischung vor, wodurch dieselbe allerdings inniger wird und an Reinheit des Geruchs gewinnt. Das spec. Gew. ist = 0,810 oder = 0,845, wenn Sprit (Spiritus Vini gallici fortior) von 0,880 spec. Gewicht an Stelle des höchst rectificirten Weingeistes angewandt wird. Das rectificirte Präparat hat ein geringeres spec. Gewicht, und ebenso, wenn der Aether in einem grösseren Verhältnisse angewandt wird, als oben angegeben ist, wie dieses z. B. nach der schwedischen, londoner und französischen Pharmakopoë der Fall ist. — Es ist eine klare, farblose, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Aethers, nur schwächer, mit vielem Wasser ohne Zersetzung, mit wenigem Wasser unter Abscheidung von Aether mischbar, ebenso mit Auflösungen von Salzen.

§ 95. *Erkennung und Kennzeichen der Güte.* Man erkennt den Hoffmann'schen Liquor am Geruche; die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem reinen ätherischen Geruch und Geschmack, der vollkommenen Neutralität und dem Ausbleiben jeder Trübung beim Vermischen mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser unter Ausscheidung einer kleinen Menge Aether. Wenn letzteres nicht stattfindet, so ist das Präparat zu arm an Aether.

AETHER SPIRITUOSO-CHLORATUS.

Synonyme. Spiritus muriatico-aethereus Ph., Spiritus Salis dulcis, Aether muriaticus s hydrochloricus alcoholisatus, Acidum Salis dulcificatum. *Ether muriatique* ou *hydrochlorique alcoolisé.* Versüsster Salzgeist, Salzäther-Weingeist.

§ 96. *Bereitung und Eigenschaften.* Man giesst in einen kurzhalsigen Kolben von passender Grösse ein erkaltetes Gemisch aus 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 48 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, fügt dann ein Gemisch aus 16 Theilen trocknem Chlornatrium und 6 Theilen feingepulvertem Braunstein hinzu, setzt den Kolben in ein Sandbad, lutirt einen gläsernen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine mit nassen Tüchern umhüllte Flasche ausmündet; die Flasche wird nur lose verschlossen. Bei anfangs gelindem Feuer

werden nun 36 Theile Flüssigkeit überdestillirt; das etwas saure Destillat wird mit gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu einer Milch angerührt worden ist, neutralisirt, sodann absetzen gelassen und die klar abgegossene Flüssigkeit aus der Retorte rectificirt.

In den Kolben giesst man nach dem Erkalten Wasser und bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung des Salzkuchens. Besonders leicht geht die Reinigung des Kolbens vor sich, wenn man vor dem Eintragen der Ingredienzien Braunsteinstücke von der Grösse einer halben Nuss bis zu etwa 3 Zoll Höhe hineinschüttet, darauf die Salzmischung und zuletzt die Weingeistmischung einträgt, ohne im Uebrigen den Kolben zu schwenken. Die Braunsteinstücke machen den Salzkuchen poröse, wodurch dessen Auflösung sehr erleichtert wird und weniger Gefahr, den Kolben zu zerbrechen, vorhanden ist.

Der versüsste Salzgeist ist eine klare, farblose, entzündliche, vollkommen neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmen, ätherischen Geruche, welche ein Gemeng ist aus unverändertem Weingeist und den die Einwirkung von Chlor auf ein Uebermaas von Weingeist begleitenden Zersetzungsproducten, namentlich schwerem und leichtem Salzäther, Essigäther und Aldehyd (S. 103). Er besitzt ein spec. Gew. = 0,835 bis 0,845.

§ 97. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den versüssten Salzgeist am Geruch und daran, dass er über einer Auflösung von salpetersaurem Silber abgebrannt Chlorsilber erzeugt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem reinen ätherischen Geruche, der vollkommenen Neutralität und Indifferenz gegen Schwefelwasserstoffwasser.

§ 98. Aus der Einwirkung des Chlors auf Alkohol gehen überhaupt die verschiedenartigsten Producte hervor, je nach der Temperatur- und Druckverhältnissen, unter welchen die Einwirkung stattfindet, je nach der grössern oder geringern Concentration des Alkohols, je nach den relativen Mengen beider Körper, und endlich je nachdem der Weingeist unmittelbar mit dem gasförmigen Chlor oder mit der chlorentwickelnden Mischung aus Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein in Wechselwirkung gesetzt wird.

a. Der sogenannte schwere Salzäther, Aether oxymuriaticus, welcher nach ältern Vorschriften bereitet wurde durch Destillation einer Mischung aus 10 Th. Alkohol und 10 Th. Schwefelsäure über 13 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein, Vermischen des Destillats mit Wasser und successives Waschen des sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidenden Aethers mit alkalischem und mit reinem Wasser, ist kein selbstständiger eigenthümlicher Köper, sondern ebenfalls wieder ein Gemeng aus mehreren Verbindungen in abweichenden Verhältnissen, namentlich: *α.* Chlorätheral oder Aether, worin ein Aequiv. Wasserstoff gegen 1 Aequiv. Chlor vertauscht ist, $= C^4H^8Cl^2O$. Es ist von *d'Arcet* isolirt dargestellt und mit obigem Namen belegt worden. *Berzelius* nennt es Elaylchlorür-Elayloxyd $= C^2H^4Cl^2 + C^2H^4O$. Es bildet eine äusserst leichtflüssige, farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, süsslichem ätherartigem Geruch; siedet bei + 180°, wird durch Wasser, Alkali und Schwefelsäure zersetzt. *β.* Chloräther (nicht zu verwechseln mit Elaylchlorür oder dem Oele des ölbildenden Gases, welches zuweilen auch Chloräther genannt wird, und durch Wechselwirkung zwischen Chlor und ölbildendem Gas entsteht S. 87.), oder Essigsäure, worin 2 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Chlor ersetzt sind $= C^4H^6OCl^4$. Diesen Körper hat

Malaguti im isolirten Zustande kennen gelehrt; er stellte ihn dar durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf wasserfreiem Aether und Entfernung des gleichzeitig entstandenen Chlorwasserstoffs durch Waschen mit Wasser. Seine ausgezeichneteste Eigenschaft ist, dass er mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt sich zerlegt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit Alkalien. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas kann im Chloräther das Chlor halb oder ganz durch Schwefel ersetzt werden, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure, im ersten Falle ist das Product $C^4H^6Cl^2SO$, ein gelber krystallinischer bei 70—72° schmelzender Körper im zweiten Falle ist es $C^4H^6S^2O$, ein farbloser, krystallinischer, bei 120 — 123° schmelzender, in Wasser unlöslicher Körper, welcher in Berührung mit einer geistigen Lösung von Aetzkali sich zerlegt in Schwefelkalium und essigsaures Kali. *γ.* Chloressigäther oder die Verbindung der von *Dumas* entdeckten Chloressigsäure (S. 64. Anm.) mit Aethyloxyd ($= C^4Cl^6O^3 + C^4H^{10}O$), welche man isolirt erhält durch Destillation eines chloressigsauren Alkali's mit Schwefelsäure und Alkohol, wo dann durch Zusatz von Wasser zu dem Destillat die Verbindung in Gestalt eines schweren Oeles abgeschieden wird. *δ.* Chloral. Dieser Körper ist zuerst von *Liebig* isolirt dargestellt worden durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf wasserleeren Alkohol bis zur Sättigung und weitere Reinigung des Products von gleichzeitig entstandenem Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffäther und Wasser. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringenden angenehmen Geruche, reizt die Augen zu Thränen, von anfänglich geringem fettartigen, später ätzenden Geschmack; spec. Gew. = 1,5, siedet bei 94° und destillirt unverändert über, ist in Weingeist und Aether löslich, erstarrt mit Wasser allmälig zu einem krystallinischen Hydrat. Auch für sich ohne Zutritt des Wassers, erstarrt das Chloral nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weissen, durchscheinenden porzellanartigen Masse von gleicher Zusammensetzung, aber sehr abweichenden Eigenschaften. Die Zusammensetzung entspricht bei beiden den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^2Cl^6O^2$; im Hydrate sind die Elemente von 2 MG. Wasser assimilirt.

b. Der leichte Salzäther auch Chlorwasserstoffäther (Aether muriaticus) genannt, ist Aethylchlorür $= C^4H^{10} + Cl^2$ und entsteht in allen Fällen, wo Alkohol und Salzsäure mit einander in Wechselwirkung treten. Man stellt ihn in isolirtem Zustande dar durch Destillation einer Mischung aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol über 4 Th. geglüheten Kochsalzes, Auffangen des Destillats in einer unter 0° erkalteten Vorlage und nachherige Trennung desselben vom gleichzeitig übergegangenen Weingeist und Wasser durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend gewürzhaftem, etwas knoblauchartigem Geruche, 0,874 spec. Gew. bei 5°, siedet bei + 12°, löst sich in 24 Wasser, in jeder Menge Weingeist auf, giebt in Berührung mit alkalischen Lösungen, unter Assimilation von Wasserbestandtheilen, Chlormetalle und Alkohol.

c. und *d.* Ueber Essigäther und Aldehyd ist unter den betreffenden Rubriken § 88. und 103 das Erforderliche mitgetheilt.

AETHER SPIRITUOSO-NITROSUS.

Synonyme. Spiritus nitrico-aethereus Ph., Spiritus Nitri dulcis, Acidum nitricum dulcificatum, Aether nitrosus alcoholisatus. *Ether nitreux alcoolisé* *). Salpeterätherweingeist, versüsster Salpetergeist.

§ 99. *Bereitung und Eigenschaften.* Man giesst in einen Kolben mit passendem Helme 20 Theile Weingeist von 0,810—0,815 und fügt dazu unter Umschütteln 2 Theile höchst concentrirte rothe rauchende Salpetersäure; man setzt den Kolben in das Sandbad, umgiebt ihn nur mit wenig Sand, leitet die mittelst eines angesetzten Rohres verlängerte Helmröhre in eine passende, mit nassen Tüchern umwickelte Vorlage und destillirt bei mässigem Feuer ungefähr 18 Theile ab. Zu dem nur wenig sauren Destillate setzt man unter Umschütteln gebrannte Magnesia in kleinen Portionen zu, bis alle vorwaltende Säure abgestumpft ist, lässt absetzen und giesst endlich klar ab. Oder, man übergiesst in einem passenden Kolben mit engem Halse 1 Th. Stärke mit 10 Th. reiner Salpetersäure von 1,3, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Pfropfen, worin der kurze Schenkel einer zweischenkligen Glasröhre befestigt ist, überzieht den Pfropfen mit einem dicken Teige aus Mehl, Leinmehl und Wasser und überbindet ihn endlich noch mit einer feuchten Blase. Man erhitzt den Kolben im Wasserbade und leitet die sich entwickelnde salpeterige Säure in eine Flasche, worin 100 Th. höchst rectificirten Weingeists enthalten sind. Die Flasche selbst wird durch Umschlagen mit nassen Tüchern vor der ausstrahlenden Wärme des Ofens geschützt. Sobald alle Einwirkung aufgehört, wird die Vorlage entfernt und mit dem also gewonnenen höchst angenehm riechenden, versüssten Salpetergeist, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Der Inhalt des Kolbens kann auf Oxalsäure benutzt werden, die Ausbeute ist aber nur gering, wegen des angewandten Ueberschusses an Salpetersäure. — Wünscht man das Präparat möglichst rein und wasserfrei zu gewinnen, so muss es nach Abstumpfung der freien Säure über trocknem salpetersauren Kalk rectificirt werden. — Der Salpeterätherweingeist ist eine klare, schwach gelblich gefärbte, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm ätherischem Geruch und Geschmack, durch Wasser leicht zersetzbar unter Bildung von Salpetersäure, im Wesentlichen aus Salpeteräther und Aldehyd in unverändertem Weingeiste gelöst bestehend. Specif. Gew. = 0,840 bis 0,845. Der über salpetersaurem Kalk rectificirte besitzt ein spec. Gew. = 0,810 — 0,815.

§ 100. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den versüssten Salpetergeist am Geruche. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund durch den reinen ätherischen Geruch, nicht sauren Geschmack und die Abwesenheit von Salzäther. Letzteres prüft man auf die Weise, dass man etwas von dem Präparat mit Wasser vermischt, einige Tropfen Silberlösung zusetzt und die Mischung nun in einer Porcellanschaale anzündet — ist Salzäther vorhanden, so bildet sich Chlorsilber.

§ 101. Der reine Salpeteräther ist nicht officinell. Derselbe ist übrigens

*) Das Acidum nitricum alcoolisatum (Acide nitrique alcoolisé, Esprit de Nitre dulcifié) des Pariser Codex ist ein Gemisch aus concentrirter Salpetersäure und 3 höchst rectificirtem Weingeist.

nicht salpetersaures, sondern salpetrigsaures Aethyloxyd ($= C^4H^{10}O + N^2O^3$), also Aether nitrosus. Die erstere Verbindung hat man bis jetzt noch nicht darstellen können. Zur Darstellung des reinen Salpeteräthers verfährt man, nach *Liebig*, am besten auf die Art, dass man den Dampf von salpeteriger Säure (welche man durch Erhitzen von 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. im Wasserbade entwickelt) in mit Eis abgekühlten rectificirten Weingeist leitet, und den gebildeten Aether nachher bei sehr gelinder Wärme und unter starker Abkühlung des Recipienten abdestillirt. — Es ist ein blassgelbes, sehr angenehm obstartig riechendes, sehr dünnflüssiges Liquidum siedet schon bei + 16°,4, schwimmt auf Wasser, worin es sich nur in geringer Menge löst.

AETHER SPIRITUOSO-OXYGENATUS.

Synonyme. Spiritus sulfurico-aethereus oxygenatus s. *Fuchsii*. *Ether alcoolisé oxygéné*. Oxygenirter Aetherweingeist, Fuchs's aetherische Tropfen.

§ 102. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses nur wenig angewandte Präparat wird gewonnen durch Destillation einer Mischung aus 2 Weingeist und 1 Schwefelsäure über 2 Braunstein, und Rectification des Destillats über etwas Kalkmilch. — Es ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischem Geruche, dem einer Mischung aus Schwefel-, Essig-, Salpeter- und Salzäther und Weingeist nicht unähnlich, und seiner chemischen Constitution nach als ein Gemisch aus Weingeist, Aether, Essigäther, Ameisenäther, Aldehyd und Sauerstoffäther (Acetal) zu betrachten, welche vier letzteren Stoffe Producte sind von der oxydirenden Wirkung des Manganhyperoxyds auf dem Alkohol.

§ 103. *Aldehyd.* Der Name Aldehyd (gebildet durch Contraction aus Alkohol deshydrogenatus, weil es dieselben Bestandtheile wie der Alkohol weniger $\frac{1}{3}$ des Wasserstoffs enthält) ist einem der interessantesten Bestandtheile des oxygenirten Aetherweingeistes beigelegt worden, welcher ausserdem unter allen Umständen erzeugt wird, wo Alkohol der Einwirkung oxydirender Substanzen blossgegeben ist, so unter andern bei der Bereitung des Salpeter- und Salzätherweingeistes, daher es auch zu den Bestandtheilen dieser Heilmittel gehört, und zum Theile deren eigenthümlichen Geruch bedingt Es ist eins der merkwürdigsten Entmischungsproducte des Weingeistes, einerseits wegen der mannigfaltigen Verhältnisse seines Auftretens, anderseits wegen der verschiedenartigen physischen und chemischen Zuständen, in denen es ohne Aenderung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung sich zu gestalten fähig ist. Nach *Liebig* stellt man das Aldehyd in reinem Zustande folgendermaassen dar. Man unterwirft in einer Retorte, welche das dreifache von der darin zu behandelnden Mischung zu fassen vermag, und mit einem mit Eis oder eiskaltem Wasser umgebenen Kühlapparat luftdicht verbunden ist, ein Gemisch aus 6 Schwefelsäure, 4 Wasser, 4 Weingeist von 80 Procent und 5 feingepulvertem Braunstein der Destillation bei gelinder Wärme. Sobald kein Schäumen mehr in der Retorte bemerkbar ist, wird der Apparat auseinander genommen, und das 6 Theile betragende Destillat mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium rectificirt, und endlich das 3 Theile betragende Rectificat zum zweiten Male über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium destillirt. Man erhält auf diese Art $1\frac{1}{2}$ Theile einer Flüssigkeit, welche zum grossen Theil aus Aldehyd besteht, dem Weingeist, etwas Wasser, Essig-

und Ameisenäther beigemischt sind. Man vermischt es mit seinem gleichen Volum Aether, sättigt die Mischung mit trockenem Ammoniakgas, wo sich eine Verbindung von Aldehyd mit Ammoniak in farblosen Krystallen abscheidet, löst letztere von Neuem in gleichviel Wasser dem Gewichte nach, vermischt die Lösung in einer tubulirten Retorte mit einem wohlabgekühlten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser, und destillirt bei sehr gelinder Wärme unter Anwendung eines mit Eis umgebenen Kühlapparats. Das Destillat wird zweimal über sein gleiches Volum Chlorcalcium im Wasserbade, bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt, um es von beigemischtem Wasser zu befreien.

Das also gewonnene reine Präparat ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von geringem Lichtbrechungsvermögen, eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch; siedet bei 21,8° C., besitzt ein spec. Gew. = 0,79, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol, wird vom Wasser durch Sättigung mit Chlorcalcium, nicht aber vom Weingeist abgeschieden. Die Lösungen sind neutral. In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt es sich, unter Absorbtion desselben, in Essigsäurehydrat; löst Phosphor, Schwefel und Jod auf; wird durch Chlor und Brom, unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und chlor- und bromhaltigen ölartigen Producten zerlegt; geht bei Berührung mit wässerigem Chlor in Essigsäure über, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure verdickt es sich, wird braun und dann schwarz; mit Aetzlauge erhitzt, wird die Mischung braun und nach einiger Zeit scheidet sich auf der Oberfläche ein hellbrauner Körper ab, der sich wie Harz in Fäden ziehen lässt. Mit Silberoxyd und Wasser schwach erwärmt, wird das Metalloxyd ohne Gasentwickelung zu Metall reducirt, welches das Gefäss mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Eine aldehydhaltige Flüssigkeit, der man etwas ätzendes Ammoniak und so viel neutrales salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, dass alle alkalische Reaction verschwindet, verhält sich in der Wärme auf die nämliche Art, und die hierbei ohne Gasentwickelung vorgehende Reduction des Silbers ist, neben dem Verhalten des Aetzkali's, ein einfaches und sicheres Mittel, die Gegenwart des Aldehyds nachzuweisen — Lässt man reines wasserfreies Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser, und verwandelt sich in eine zusammenhängende, aus langen durchsichtigen, eisartigen Nadeln bestehende Masse, welche bei + 2° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Diese ist ätherartig, leichter als Wasser, von ähnlichem, obwohl schwächerem Geruche, wie Aldehyd, ohne Wirkung auf Silberoxyd, wird durch Aetzkali nicht gebräunt, vereinigt sich nicht mit Ammoniak, wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte braun, in der Wärme geschwärzt, besitzt demungeachtet dieselbe procentische elementare Zusammensetzung, wie das ursprüngliche Aldehyd, aber, wie aus Allem hervorgeht, eine viel innigere Annäherung der Atome, oder mit andern Worten, einen geringeren Wärmestoffgehalt. In der That besitzt auch dieses modificirte Aldehyd, welches *Liebig* durch die Bezeichnung Elaldehyd unterscheidet, im Dampfzustande ein dreimal grösseres spec. Gew. als das ursprüngliche Aldehyd. — Ueberlässt man reines Aldehyd in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so entstehen darin lange feine Nadeln, durchsichtige farblose Säulen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkte an Grösse zunehmen, und deren Bildung befördert zu werden scheint, wenn Materien mit unebener Oberfläche in dem Aldehyd liegen. Die Krystalle lassen sich leicht zu Pulver reiben, verdampfen erst bei 120°, ohne vorher zu schmelzen, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und daraus

krystallisirbar. Die Zusammensetzung ist übrigens dieselbe, wie die des ursprünglichen Aldehyds. *Liebig* bezeichnet es zum Unterschiede durch Metaldehyd.

Das Aldehyd enthält in 100 Th. 55,024 Kohlenstoff, 8,987 Wasserstoff und 35,969 Sauerstoff; das spec. Gew. seines Dampfs ist = 1,5317, ein Vol. derselben schliesst folglich 1 Vol. Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff ein, somit ist sein Atomverhältniss = C^2H^4O. Das MG. geht hieraus nicht hervor, berücksichtiget, man indess seine Entstehung aus 1 MG. Alkohol und sein übriges Verhalten gegen Ammoniak und Kalium, so schliesst es höchst wahrscheinlich 2 Atome desselben ein, und ist dann = $C^4H^8O^2$. An und für sich ist nämlich das Aldehyd, wie schon erwähnt, neutral, erleidet aber, ganz in ähnlicher Weise wie der Alkohol, nur in entgegengesetzter Art, unter dem Einflusse gewisser chemischer Agentien eine Entmischung, in deren Folge durch eine anderweitige Anordnung der Elementaratome und unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen ein Körper von bestimmter chemischer Polarität, und zwar im gegewärtigen Falle ein saurer, entsteht. Das Aldehyd zerfällt nämlich in Berührung mit Ammoniak in C^4H^6O und Ammoniumoxyd, in Berührung mit Kalium in C^4H^6O, Kaliumoxyd und Wasserstoff; Ammoniumoxyd und Kaliumoxyd bleiben mit dem erzeugten organischen Oxyd verbunden. Dieses saure organische Oxyd verhält sich in Betreff seiner stöchiometrischen Zusammensetzung genau wie eine niedere Oxydationsstufe des Essigsäureradicals oder Acetyls, daher man es auch unteracetylige Säure genannt hat; das Aldehyd steht dann zu dem Hydrat dieser unteracetyligen Säure in ganz ähnlicher Beziehung, wie Alkohol zu Aethyloxydhydrat, d. h. beide, Aldehyd und Alkohol, besitzen dieselbe Zusammensetzung und in Gegenwart gewisser chemischer Agentien auch dasselbe chemische Verhalten, wie ihre genannten Gegenbilder ohne doch im isolirten Zustande diese zu sein, wie hinreichend aus ihrem durchaus neutralen Verhalten hervorgeht. Der Alkohol besitzt ausserdem noch im Holzäther und im Methyloxyd (S. 115.) ein zweites und drittes, das Aldehyd im Elaldehyd, Metaldehyd, Essigäther und Elayloxyd ein zweites, drittes, viertes und fünftes, das Essigsäurehydrat endlich im ameisensauren Methyloxyd (S. 115.) ein Gegenbild derselben qualitativen und quantitativen Zusammensetzung mit durchaus abweichenden chemischen und physischen Eigenschaften.

Die Richtigkeit der Annahme, dass das aus der Entmischung des Aldehyds hervorgehende saure organische Oxyd eine niedere Oxydationsstufe des Essigsäureradicals sei, geht übrigens wohl fast unzweifelhaft dararaus hervor, dass bei fast allen Erzeugungsprocessen der Essigsäure die vorangehende Bildung desselben, obwohl nur im Zustande von Aldehyd, sich nachweisen lässt, dass es auch durch unmittelbare Zuführung von Sauerstoff in Essigsäure übergeführt werden kann, und endlich, dass derselbe berühmte Chemiker, dem wir die Kenntniss des Aldehyds und damit gleichzeitig den Schlüssel zu vielen vorher unerklärten Räthseln des Essigbildungsprocesses verdanken, die Existenz noch einer dritten, das Verbindungsglied zwischen den beiden in Rede stehenden Oxyden des Acetyls bildenden Oxydationsstufe erwiesen hat. Diese ist die sogenannte Aldehydsäure oder richtiger acetylige Säure = $C^4H^6O^2$, welche mit Silberoxyd verbunden erhalten wird, wenn man Aldehyd mit Silberoxyd erwärmt. Unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen und Reduction eines Theils des Silberoxyds entsteht ein lösliches Silbersalz, welches die eben erwähnte Verbindung von Silberoxyd mit acetyliger Säure ist, nämlich $C^4H^6O^2 + 2\,AgO = Ag + H^2O + (AgO\,C^4H^6O^2)$. Leitet man durch die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffgas, so wird das Silber als Schwefelsilber abgeschieden, und man erhält die Säure rein, wiewohl

mit vielem Wasser verdünnt. Sie röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier, besitzt einen sauren stechenden Geschmack, und neutralisirt die Alkalien und Metalloxyde; es gelingt jedoch nicht, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen, denn beim Abdampfen der Salze mit alkalischen Basen färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und in einer dem Aldehydharz ähnlichen Körper zersetzt. Diese Ueberführung in Essigsäure kann ohne alle Nebenproducte bewerkstelligt werden, wenn man aldehydsauren Baryt mit Silber- oder Quecksilberoxyd vermischt und erwärmt: es scheidet sich regulinisches Metall aus, ohne dass ein Aufbrausen bemerkbar ist, und man findet dann reinen essigsauren Baryt in der Auflösung, nämlich $BaOC^4H^6O^2 + AgO = BaOC^4H^6O^3 + Ag$.

§ 104. *Sauerstoffäther.* Der Name Sauerstoffäther ist von *Döbereiner* einem von den Producten gegeben worden, welche aus der mittelst Platinmohrs unterhaltenen dunklen Verbrennung des Alkohols hervorgehen. *Liebig*, welcher dieses Product quantitativ untersuchte, hat es Acetal genannt. Es entsteht in allen Fällen, wo Alkohol der Einwirkung einer zur vollständigen Säuerung desselben unzureichenden Menge Sauerstoffs ausgesetzt ist, gleichzeitig mit allen übrigen diesen unvollkommenen Verbrennungsprocess begleitenden anderweitigen Producten, als Aldehyd, Essig- und Ameisenäther. Nach *Döbereiner* stellt man es folgendermaassen im isolirten Zustande dar: in einer hohen Flasche mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Weingeist etwa 1 Zoll hoch bedeckt ist, hängt man 3 bis 4 Uhrgläser über der Oberfläche der Flüssigkeit auf, bringt in diese eine 2 Linien dicke Lage Platinschwarz, was man mit Wasser befeuchtet hat, und lässt die Flasche lose bedeckt an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit wird die, durch freie Essigsäure sehr saure Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt, der Destillation unterworfen, das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigäther in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgeschieden werden. Man nimmt sie ab, sobald eine frische Portion Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectificirt zum zweiten Male aus einer tubulirten Retorte, in deren Tubus ein Thermometer befestigt ist. Sobald der Siedepunkt der destillirenden Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Uebergehende für sich auf, es ist nun reines Acetal. — In Ermangelung von Platinschwarz kann man das Acetal übrigens noch auf eine andere Weise rein darstellen, man giesst in eine mehr weite als hohe Flasche ein vollkommen erkaltetes Gemisch aus 2 absolutem Alkohol, 5 concentrirter Schwefelsäure und 10 Wasser, schüttet dazu 3 Theile saures chromsaures Kali in gröblichen Krystallen, stellt die Flasche in ein Gefäss mit kaltem Wasser, und lässt sie, unter zuweiligem Umschütteln, lose verschlossen so lange stehen, bis der Inhalt eine schön dunkelgrüne Farbe angenommen hat, und alles feste Salz verschwunden. Man giesst die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, destillirt zwei Theile ab, und verfährt im Uebrigen mit dem Destillate wie im Vorhergehenden. Man erhält gegen $\frac{3}{4}$ Th. Acetal.

Es ist im reinen Zustand eine farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, den Ungarweinen ähnlichem Geschmack und Geruch, siedet bei + 95,2°, besitzt ein spec. Gew. = 0,823 bei + 20°, löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser, in jeder Menge Weingeist auf, lässt sich mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali mischen, ohne sich selbst beim Erhitzen zu bräunen; diese Mischung absorbirt aber bei Luftzutritte Sauerstoffgas, und wird tief dunkelbraun,

es entsteht Aldehydharz. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es braun, schwarz und dick. Die procentische Zusammensetzung des Acetals fand *Liebig* = 59,77 Kohlenstoff, 11,58 Wasserstoff und 28,65 Sauerstoff = $C^8H^{18}O^3$, *Berzelius* betrachtet es als drittel-essigsaures Aethyloxyd (= $3\,C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$), *Liebig* als Aldehydäther. Gegen die Statthaftigkeit der erstern Constitution spricht das Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure, gegen die zweite der Mangel einer anderweitigen Verbindung des Aethyloxyds von ähnlicher Art; am richtigsten dürfte vielleicht sein, es als acetyligsaures Aethyloxyd (= $C^4H^{10}O + C^4H^6O^2$) zu betrachten, was allerdings einen nicht ganz geringen Irrthum in der Wasserstoffbestimmung voraussetzt, der indess bei der Schwierigkeit, diese Verbindung vollkommen frei von Weingeist zu erhalten, nicht ausserhalb den Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler liegen dürfte.

ALUMEN.

$$KO\,(N^2H^8O)\,SO^3 + Al^2O^3\,3SO^3 + 24\,H^2O.$$

Synonyme. Sulfas kalico (ammonico) -alumicus. *Alun.* Alaun.

§ 105. *Beschaffenheit.* Der Alaun ist ein aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Krystallwasser bestehendes Doppelsalz, worin das schwefelsaure Kali zuweilen ganz oder zum Theil durch schwefelsaures Ammoniumoxyd ersetzt ist, daher die Bezeichnung Kali- und Ammoniakalaun *). Er wird in eigenen Fabriken (Alaunhütten) aus Alaunerzen oder auch durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile gewonnen.

Der Alaun erscheint in farb- und geruchlosen oktaëdrischen Krystallen oder gewöhnlicher in grossen Bruchstücken solcher Krystalle, schmeckt süsslich-säuerlich, zusammenziehend, schmilzt beim Erhitzen, verliert Wasser, bläst sich auf und erstarrt endlich zu einer weissen, leichten, porösen Masse (Alumen ustum); er löst sich in 14 bis 18 Theilen kaltem, gleichviel heissem Wasser, nicht im Weingeist auf. Die Auflösung reagirt sauer und ist allen Zersetzungen unterworfen, welche den Thonerdsalzen (§ 110) und den schwefelsauren Salzen (§ 71) im Allgemeinen eigenthümlich sind. — Der gebrannte Alaun löst sich nun schwierig und langsam in Wasser auf; nach zu starkem Brennen findet auch nach längerer Zeit nur eine unvollständige Lösung statt, weil die Thonerde in der hohen Temperatur mehr oder weniger von ihrer Schwefelsäure verloren hat. Unter dem Namen: concentrirter Alaun kommt gegenwärtig ein Product im Handel vor, welches grösstentheils aus schwefelsaurer Thonerde und Wasser besteht und nur sehr wenig schwefelsaures Alcali enthält. Zur Bereitung des gebrannten Alauns ist derselbe untauglich.

---

*) Der Name Alaun wird übrigens in der chemischen Terminologie auch als Collectivname gebraucht, um eine Classe von Körpern zu bezeichnen, welche mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äussere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution gemein haben. Die äussere Form ist die reguläre, die stöchiometrische Constitution lässt sich durch die allgemeine Formel $XO\,SO^3 + Y^2O^3\,3\,SO^3 + 24\,H^2O$ darstellen. K anstatt X giebt Kalialaun, N^2H^8 giebt Ammoniakalaun, Na giebt Natronalaun; Fe anstatt Y giebt Eisenalaun; Cr giebt Chromalaun, Al giebt den gemeinen Thonalaun.

Der Kali-Alaun enthält in 100 Theilen 18,39 (= 9,95 Kali) schwefelsaures Kali, 36,14 (= 10,82 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 45,47 Wasser. Der Ammoniakalaun enthält 14,59 (= 3,80 Ammoniak) schwefelsaures Ammoniumoxyd, 37,83 (= 11,31 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 47,59 Wasser. Der Ammoniakalaun hinterlässt nach heftigem Glühen reine Thonerde.

§ 106. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Alaun in Substanz alssolchen am schnellsten mit Hilfe des Löthrohrs. Man erhitzt ein kleines Stück davon auf Kohle in der äusseren Flamme, bis alles Wasser entfernt ist, befeuchtet den weissen Rückstand mit Kobaltlösung und erhitzt von Neuem — ist es Alaun, so nimmt es eine schöne blaue Farbe an. In Auflösung wird, auch bei Anwesenheit anderer Salze, die Gegenwart des Alauns dadurch erkannt, dass man die Flüssigkeit mit einem kleinen Uebermaass von Aetzkalilauge versetzt, erwärmt, wohl umschüttelt, dann, wenn ein unlöslicher Niederschlag zurückgeblieben, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralirirt und endlich mit Aetzammoniak vermischt — bei Vorhandensein von Alaun entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher Thonerdehydrat ist.

Die Tauglichkeit des Alauns zum arzeneilichen Gebrauch bedingt die Abwesenheit jeglicher metallischer Verunreinigung, was sich daraus ergiebt, dass die Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet, durch Schwefelammonium rein weiss und gallertartig gefällt und dass der letzte Niederschlag durch verdünnte Aetzkaliflüssigkeit vollständig aufgelöst wird.

ALUMINA.

Al^2O^3 = 642,33.

Synonyme. Argilla, Oxydum alumicum. *Alumine, Oxyde d'Alumium.* Alaunerde, Thonerde, Alumiumoxyd.

§ 107. *Vorkommen und Bereitung.* Die Alaun- oder Thonerde ist das Oxyd eines Erdmetalles, des Alumiums, dessen Name vom Alaun (Alumen), einem schon längst bekannten und in der Technik häufig angewandten Thonerdsalze, hergenommen ist. Der Name Thonerde ist vom Thon abgeleitet, einem in grosser Menge und in verschiedenen Formen vorkommenden Fossil, dessen Hauptbestandtheil eine Verbindung von Thonerde mit Kieselerde (Kieselsäure) ist, und wovon mehre Arten in der Heilkunde Anwendung finden oder fanden, so unter anderen der weisse und rothe Bolus, letzterer durch Eisenoxyd gefärbt. Die bekannten Edelsteine Saphir und Corund sind krystallisirte Thonerde, durch geringe Mengen fremder Beimengungen blau und roth gefärbt, denn die reine Thonerde ist weiss. Sie besteht in 100 Theilen aus 53,30 Alumium und 46,70 Sauerstoff. Die Thonerde ist unter dem Namen Alumina s. Argilla pura in neuerer Zeit als Arzneimittel empfohlen worden und wird zu diesem Behufe am besten folgendermaassen gewonnen: Man löst gleiche Theile metallfreien Alaun und krystallisirten salzsauren Baryt in 20 Theilen Wasser auf, filtrirt die Auflösung vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab, und fügt zu dem klaren Filtrate Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zu. Den gelatinösen Niederschlag sammelt man auf einem Seihetuch von dichter weisser Leinwand, zerrührt ihn nach Abfluss des

Wassers mit einer neuen Portion destillirten Wassers, giesst auf das Seihetuch zurück und wiederholt diese Operation noch mehre Male. Der wohl ausgesüsste und abgetropfte Niederschlag wird endlich entweder zwischen vielfachem Fliesspapier oder auf gebrannten Thonplatten ausgebreitet und getrocknet. *)

§ 108. *Eigenschaften.* Die also gewonnene Thonerde gleicht einer durchscheinenden gummiähnlichen Masse, giebt aber beim Zerreiben ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, besteht aus Thonerde, Wasser und einem Rückhalte des Fällungsmittels, welches nur durch Glühen vollständig entfernt werden kann. Hierdurch würde aber die Thonerde ihre säureabsorbirende Eigenschaft verlieren, da sie nach dem Glühen nur noch sehr schwer von Säuren aufgelöst wird. Dieses Thonerdehydrat ($Al^2O^3 + 3\,H^2O$) kommt auch im Mineralreiche vor und führt den Namen Gibbsit. Der Diaspor ist eine wasserärmere Verbindung. — Das durch unmittelbare Fällung des Alauns gewonnene basische Salz giebt nach dem Trocknen eine leichte, weisse, leicht zerreibliche Masse.

§ 109. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Thonerde als solche am besten an ihrem Verhalten von dem Löthrohre, wenn sie mit Kobaltsolution befeuchtet auf der Kohle oder auf Platinblech in der äusseren Flamme erhitzt wird — sie färbt sich blau. — Thonerde, welche zum arzneilichen Gebrauche bestimmt ist, muss in Salzsäure und Aetzkaliflüssigkeit leicht und ohne Rückstand löslich sein und keine von diesen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Trübung erleiden.

§ 110. *Thonerdsalze.* In chemisch-dynamischer Beziehung zeigt die Thonerde in ausgezeichnetem Grade ein amphoteres Verhalten, tritt bald als Base, bald als Säure auf und bildet sonach zwei Klassen von Salzen, nämlich Thonerdsalze (Sales alumici) und thonsaure Salze (Aluminates), welche beide im Mineralreiche häufig verbreitet sind (der Spinell ist thonsaure Magnesia, der Gahnit ist thonsaures Zinkoxyd).

Die Thonerdsalze sind in Wasser theils löslich, theils nicht. Die unlöslichen werden meistens durch Säuren und fixe Alkalien aufgelöst. Die Auflösung der in Wasser auflöslichen Thonerdsalze reagirt sauer, besitzt einen süsslichen, säuerlich zusammenziehenden Geschmack und trocknet beim Verdunsten gewöhnlich zu einer Gallerte ein, ohne zu krystallisiren, mit Ausnahme der unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali, welche leicht krystallisiren. Die Auflösung wird durch reine, kohlensaure, geschwefelte, phosphorsaure, arsensaure, oxalsaure und citronsaure Alkalien gefällt; die Niederschläge sind in freier Säure und Aetzkaliflüssigkeit löslich, und keine dieser Auflösungen wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, was für die Thonerde charakteristisch ist.

---

*) Schwefelsaure Thonerde liefert bei der Zerlegung durch Ammoniak nur ein basisches Salz, dem auch ein grosser Ueberschuss an Ammoniak die Schwefelsäure nicht vollständig zu entziehen vermag, daher der obige Umweg, welcher zur Absicht hat, das schwefelsaure Doppelsalz in ein salzsaures zu verwandeln, woraus Ammoniak schwefelsäurefreies Thonerdehydrat niederschlägt.

Ausser dem in § 105 erwähnten Alaun sind noch folgende Thonerdsalze in arzneilicher Anwendung genommen worden.

ALUMINA ACETICA.

$Al^2O^3\ 3\ \bar{A} + aq.$

Synonyme. Argilla acetica, Acetas alumicus. *Acétate d'Alumine.* Essigsaure Thonerde.

§ 111. *Bereitung.* Behufs der arzneilichen Anwendung bereitet man die essigsaure Thonerde am besten folgendermaassen: Man löst gleiche Gewichtsmengen Alaun und krystallisirtes essigsaures Natron, jedes Salz für sich, in der zwanzigfachen Wassermenge auf, vermischt dann beide Auflösungen und erhitzt sie in einem irdenen, aber mit bleifreier Glasur überzogenem Gefässe bis zum Sieden. Nachdem das Sieden eine kurze Zeit gedauert, giesst man die trübe gewordene Mischung noch kochend heiss auf ein Seihetuch von weisser Leinwand, lässt abfliessen, bringt dann die gelatinöse Thonerde in das Gefäss zurück, übergiesst sie mit einer neuen Portion reinen Wassers, lässt abermals sieden und giesst dann auf das Seihetuch zurück. Man lässt gut abtropfen, bringt den Inhalt auf eine unglasurte Thonplatte und lässt darauf soweit eintrocknen, bis das Gewicht dem des angewandten Alauns etwa gleichkommt. Diesen Rest schüttet man nun in ein Becherglas und setzt allmählig concentrirte Essigsäure in kleinen Portionen zu, bis alles klar aufgelöst ist und bewahrt die Auflösung als Liquor Aluminae aceticae auf. —

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwach nach Essigsäure riecht, einen säuerlich-süssen Geschmack besitzt und beim Verdunsten in gelinder Wärme einen unkrystallisirbaren, klaren, gelatinösen Syrup liefert, wobei stets etwas Essigsäure entweicht. Die Auflösung wird beim Erhitzen trübe durch Ausscheidung eines Theils der Thonerde, welche sich beim Erkalten wieder auflöst. Sie darf durch Schwefelwasserstoff gar nicht getrübt werden und muss mit Aetzkaliflüssigkeit einen im Ueberschuss dieser letzteren vollkommen löslichen Niederschlag liefern.

Soll die essigsaure Thonerde zur technischen Anwendung dienen, so kann man hierzu sehr zweckmässig den sogenannten concentrirten Alaun (§ 105) anwenden, indem man eine Auflösung desselben mit einer Auflösung von essigsaurem Natron vermischt und die Mischung der Frostkälte aussetzt, wo dann schwefelsaures Natron herauskrystallisirt und essigsaure Thonerde gelöst bleibt. — Um die Quantität essigsaures Natron zu ermitteln, welche auf ein bestimmtes Gewicht des concentrirten Alauns angewandt werden muss, ist es nöthig, den Thonerdgehalt des letzteren vorher zu erforschen. Dieses geschieht aber hinreichend genau dadurch, dass man etwa 500 Gran davon in einem irdenen Tiegel zwischen Kohlen bis zum starken Glühen erhitzt und $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch dabei erhält. Auf ein Theil von diesem Rückstand hat man 7 Theile krystallisirtes essigsaures Natron anzuwenden. Gesetzt also die zur Prüfung verwandten 500 Gran hätten 100 Gran Rückstand gegeben, so sind zur Zersetzung von 100 Theilen dieses concentrirten

Alauns 140 Theile essigsaures Natron nothwendig. Beide Salze werden in der doppelten Wassermenge gelöst.

ALUMINA SULFURICA.

$Al^2O^3\ 3\ SO^3 + aq.$

Synonyme. Argilla sulfurica, Sulfas alumicus. *Sulfate d'Alumine.* Schwefelsaure Thonerde.

§ 112. *Bereitung.* Um schwefelsaure Thonerde zum arzneilichen Gebrauche darzustellen, verfährt man entweder auf dieselbe Weise, wie in § 111 behufs der Darstellung von medicinischer essigsaurer Thonerde angegeben, mit dem Unterschiede jedoch, dass man zur Lösung des Hydrats verdünnte reine Schwefelsäure anwendet und die Auflösung in einer Porcellanschaale soweit verdunstet, bis eine Probe von der Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt; oder man erhitzt reinen metallfreien Alaun bis zum heftigen Glühen, wodurch die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure ausgetrieben wird, zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver, kocht letzteres wiederholt mit Wasser aus, sammelt das Ungelöste in einem Filter, lässt es trocken werden, bestimmt das Gewicht und digerirt es endlich anhaltend in einer Porcellankruke im heissen Sande mit dem dritthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche man mit gleichviel Wasser verdünnt hat. Man übergiesst hierauf die Masse mit der 4fachen Menge Wasser, digerirt eine kurze Zeit, filtrirt und concentrirt das Filtrat, wie oben angegeben.

Die schwefelsaure Thonerde ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Weingeist, die wässrige Lösung reagirt sauer, besitzt einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack, wird durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, durch Schwefelammonium rein weiss gefällt, der Niederschlag ist in Aetzkaliflüssigkeit leicht löslich.

AMMONIA.

$N^2H^6 = 214,47.$

Synonyme. Ammoniacum *), Nitretum trihydrogenicum, Alkali animale s. volatile. *Ammoniaque, Alcali volatil.* Ammoniak, flüchtiges Laugensalz.

§ 113. *Zusammensetzung und Bildung.* Das Ammoniak ist eine Verbindung dem Maasse nach aus 1 Vol. Stickgas und 3 Vol.

*) Im chemischen Systeme findet zwischen Ammoniak und Ammonium, welches nicht selten als synonymisch mit ersterem gebraucht wird, ein wesentlicher Unterschied statt. Unter Ammoniak versteht man die im obigen §. in Rede stehende Verbindung, Ammonium dagegen bezeichnet das durch Aufnahme von noch $\frac{1}{3}$ soviel Wasserstoff, als es bereits enthält, metallisirte Ammoniak. Dieses zusammengesetzte Metall Ammonium ist indess in isolirter Form nicht bekannt und man ist auf die Annahme desselben nur durch mehre Erscheinungen, welche das Ammoniak in Wechselwirkung mit andern Körpern darbietet, und die sich auf keine andere Weise ungezwungener und mit den bekannten chemischen Gesetzen übereinstimmender erklären lassen, geführt worden. Wenn man z. B. etwas Quecksilber auf den Boden eines Uhrgläschens bringt, dasselbe mit concen-

Wasserstoffgas zu 2 Vol. verdichtet, dem Gewichte nach aus 82,54 Stickstoff und 17,46 Wasserstoff; die Verbindung erzeugt sich unter allen Umständen, wenn beide Körper in statu nascenti zusammentreffen; besonders in grosser Menge wird es gebildet bei der Fäulniss und trocknen Destillation stickstoff- und wasserstoffhaltiger organischer Substanzen.

Rein gewinnt man das Ammoniak durch Zerlegung eines sogenannten Ammoniaksalzes mittelst eines fixen Alkalis und zwar bedient man sich zu diesem Behufe am gewöhnlichsten des Chlorammoniums (Salmiaks) und des Kalks, wobei der Vorgang sich durch folgendes Schema darstellen lässt:

$$\underbrace{N^2H^8\,Cl^2}_{\text{Chlorammonium}} + \underbrace{Ca\,O}_{\text{Kalk}} = \underbrace{Ca\,Cl^2}_{\text{Chlorcalcium}} + \underbrace{N^2H^6}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Wasser}}.$$

§ 114. *Eigenschaften.* Das Ammoniak erscheint im isolirten Zustande als ein farbloses Gas von höchst stechendem Geruch und laugenartigem fressenden Geschmack, dessen spec. Gew. 0,596 beträgt, die Luft als Einheit genommen. Es ist unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, löscht brennende Körper aus, ist selbst in atmosphärischer Luft nicht brennbar, nicht athembar, erregt Brustkrampf und Erstickung, Wasser löst gegen 30 Proc., Weingeist gegen 20 Procent Ammoniak auf. Eine Auflösung von Ammoniak in Wasser, welche 8 bis 9 Proc. von ersterem enthält, ist unter dem Namen Liquor Ammonii caustici, die

---

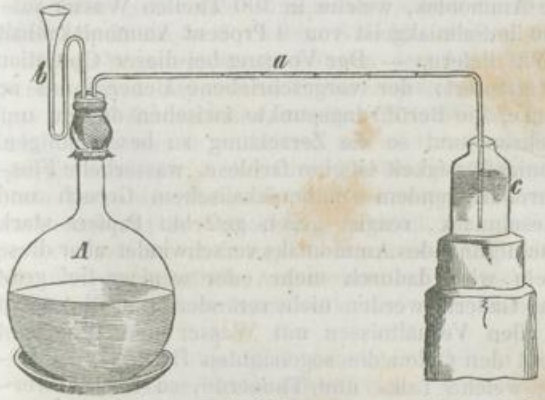
trirter Ammoniakflüssigkeit übergiesst, in das Quecksilber den Eisen- oder Platindrath vom negativen Pol, und dicht über dasselbe in die Ammoniakflüssigkeit den Drath vom positiven Pol einer Volta'schen Säule leitet, so schwillt das Quecksilber bald an, und wird endlich zu einem dicken Brei unter steter Vermehrung des Volums, während sich am positiven Drathe Sauerstoffgas entwickelt. Das so erhaltene Amalgam besitzt vollkommenen Metallglanz, die Farbe des Bleies, und zerfällt ausser dem Bereiche der elektrischen Säule sofort in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoffgas, dessen Volum sich zu dem des Ammoniakgases verhält $= 1 : 2$. Es ergiebt sich hieraus für das stöchiometrische Verhältniss des mit dem Quecksilber verbundenen Ammoniums die Formel N^2H^8. Ausser diesen beiden Stickstoff-Wasserstoffverbindungen existirt noch eine dritte, deren MG. der Formel N^2H^4 entspricht. Man hat diesen Körper Amid genannt, er ist ebenfalls noch nicht isolirt dargestellt worden, sondern er existirt nur in Verbindung mit andern. Erhitzt man z. B. Kalium in wasserfreiem Ammoniakgas, so wird dieses zerlegt, $\frac{1}{3}$ seines Wasserstoffs wird abgeschieden, und man erhält eine ungefärbte krystallinische Masse, Kaliumamid $= KN^2H^4$. In Wasser gebracht, zerlegt sich diese Verbindung sogleich in Kaliumoxyd und Ammoniak unter Vermittelung des Wassers, dessen Sauerstoff an das Kalium, und dessen Wasserstoff an das Amid geht. — Das S. 105. Anm. erwähnte Oxamid, so wie das im § 141. beim Benzoylwasserstoff beschriebene Benzamid sind ebenfalls Körper, welche als binäre Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Amid betrachtet werden können, nämlich das Oxamid als Kohlenoxydamid $C^2O^2 + N^2H^4$, und das Benzamid als Benzoylamid $(C^{14}H^{10}O^2 + N^2H^4)$. Beide zerlegen sich mit Wasser, bei Gegenwart von Säuren oder von Alkalien, in ein höheres Oxyd (Kleesäure und Benzoësäure) und Ammoniak. *Dumas* rechnet auch den Harnstoff (§. 274. b.) hierher, weil er beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat unter Mitwirkung des Wassers eine ähnliche Umwandlung, nämlich in Kohlensäure und Ammoniak, erleidet. Aber eben dieses Verhalten des Harnstoffs, welcher eben so leicht in cyansaures Ammoniumoxyd, womit es gleich zusammengesetzt ist, sich umwandeln lässt, zeigt, wie trüglich es sein kann, aus der Zersetzungsweise der zusammengesetzten Körper auf ihre chemische Constitution zu schliessen.

gesättigte spirituöse Lösung unter dem Namen Liquor Ammonii spirituosus Dzondi officinell. Beide Präparate werden folgendermaassen bereitet.

I. Liquor Ammonii caustici.

(Ammonia aqua soluta, Ammonia pura liquida, Spiritus salis ammoniaci causticus s. calce paratus. Aetzammoniakflüssigkeit, flüchtiger Salmiakgeist.)

Man füllt einen Kolben oder Ballon A zur Hälfte mit einem Gemeng von gleichen Theilen grobgepulvertem Aetzkalk und fein gepulvertem Salmiak, schüttelt wohl um, zieht über den Hals des Gefässes den weiteren Theil eines Kautschoukbeutels, den man in der Mitte durchschnitten hat, während man in die engere Oeffnung des Beutels einen Kork passt, durch welchen ein Ableitungs- (*a*) und Sicherheitsrohr (*b*) gehen; ersteres führt man bis auf den Boden einer $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllten, mehr weiten als hohen Flasche (*c*), welche man in einem Gefässe bis zum Niveau der inneren Flüssigkeit mit kaltem Wasser umgiebt. Durch den Trichter der Sicherheitsröhre giesst man von Zeit zu Zeit Wasser zu, welches, indem es den Kalk löscht, hinreichende Wärme erzeugt, um eine lebhafte Ammoniakentwickelung hervorzurufen. Wenn das Wasser kein Ammoniak mehr entwickelt, erwärmt man im Sandbade die breiartige Flüssigkeit allmählig bis zum Kochen. (Um jeder möglichen Gefahr des Zurücksteigens der Flüssigkeit in den Gasentwickelungsapparat überhoben zu sein, lässt man das Gasableitungsrohr zuerst in eine zweimündige grosse Flasche ausmünden, worin sich nur soviel Wasser befindet, dass der Boden bedeckt ist, und führt aus dieser Flasche ein zweites Rohr in die das Wasser enthaltende Vorlage. In die erstere Flasche münden beide Röhren, die eingehende und die abgehende, nur 1—2 Zoll tief ein). —



Anstatt des gläsernen Entwickelungsballons kann man sich übrigens im Grossen mit Vortheil einer Blase von Gusseisen bedienen, welche man bis zu $\frac{3}{4}$ mit einer Mischung aus 5 Theilen zu feuchtem Pulver gelöschtem Kalk und 4 Theilen gepulvertem Salmiak anfüllt. Die Blase hat eine 6—9 Zoll weite Mündung mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll breitem, horizontalen Rande, worauf ein eisener Deckel mit in einem rechten Winkel gebogenen Tubus passt. Zwischen dem Blasenrand und dem Deckel werden mit Bittersalz- oder Alaunauflösung getränkte Pappringe gelegt und das Ganze mittelst Klammern zusammengepresst und festgehalten. Aus dem Tubus des Blasendeckels führt ein Bleirohr in eine Vorlage, welche ein irdener Schwefelsäureballon sein kann, über dessen Mündung eine doppelt tubulirte bleierne Kapsel aufgekittet ist. In die obere

Oeffnung wird das Bleirohr eingeführt, aus der seitlichen geht ein Gasableitungsrohr aus Glas in die das destillirte Wasser enthaltende zweite Vorlage, welche man in einem Gefässe mit Wasser umgiebt, um die durch die Condensation des Gases entwickelte Wärme abzuleiten. Sobald bei etwas gesteigerter Erhitzung das Gas nur noch sparsam in die Vorlage einströmt, entfernt man das Feuer, und setzt das gläserne Gasableitungsrohr ausser Verbindung mit der irdenen Vorlage, gegenfalls würde die Flüssigkeit in diese übersteigen. Die Flüssigkeit, welche sich nach und nach in der ersten Vorlage ansammelt, kann in die Blase zurückgegossen und daraus das Gas durch gelinde Erwärmung ausgetrieben werden. — Man erhält von 100 Theilen Salmiak nahe 32 Theile Ammoniak, welche in 300 Theilen Wasser aufgefangen, nahe 330 Theile Salmiakgeist von 9 Procent Ammoniakgehalt oder 0,963 spec. Gewicht liefern. — Der Vorgang bei dieser Operation ist im obigen Schema erläutert; der vorgeschriebene Ueberschuss an Aetzkalk hat zum Zwecke, die Berührungspunkte zwischen diesem und dem Salmiak zu vermehren und so die Zersetzung zu beschleunigen.

Die wässrige Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischem Geruch und scharfem, ätzenden Geschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark alkalisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber diese Reaction. Rother Wein wird dadurch mehr oder weniger tief grün gefärbt; Eiweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert und Blut nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar, und bildet mit den Oelen die sogenannten flüchtigen Linimente. Die Salze, welche Talk- und Thonerde, so wie Schwermetalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder weniger vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche basische Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich (vgl. Liq. Ammon. canstici unter den Reagentien). — Reiner zum arzneilichen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist muss ausser durch das eben erwähnte Verhalten sich noch dadurch auszeichnen, dass er beim Vermischen mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser und ebenso auch beim Zusatz von aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd und salzsaurem Baryt (nachdem er vorher mit reiner Salpetersäure bis zum geringen Ueberschuss versetzt worden) keinerlei Färbung oder Trübung erleidet.

II Liquor Ammonii caustici spirituosus Dzondi.

Die geistige Ammoniakflüssigkeit wird ganz auf dieselbe Weise wie die vorhergehende bereitet, mit dem Unterschiede jedoch, dass man das Gas, anstatt in Wasser, in alkoholisirten Weingeist von 0,820 spec. Gew. leitet und zwar so lange, als dieser davon noch etwas aufnimmt. Diese Flüssigkeit ist daher weit reicher an Ammoniak, als die vorhergehende, denn sie enthält gegen 16—20 Procent davon, besitzt einen höchst durchdringenden Geruch und ein spec. Gew. = 0,81—0,80. — Der geistige Ammoniakliquor der preuss. Pharmacopöe (*Liquor Ammonii vinosus*) ist ein Gemisch aus 2 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und 1 Theil wässriger Ammoniakflüssigkeit, dessen spec. Gew. 0,90—0,91 beträgt

§ 115. *Ammoniaksalze.* Wenn Ammoniak mit wasserhaltigen

Sauerstoffsäuren zusammengebracht wird, so werden von 1 MG. Säure 4 Volume Ammoniakgas, also 2 NH^3, absorbirt und die Säure wird dadurch mehr oder weniger vollständig neutralisirt, und von den verschiedenen Säuren eine Reihe eigenthümlicher Salze erzeugt, ganz entsprechend den Salzen derselben Säure mit basischen Metalloxyden. In diesen Salzen ist aber, abgesehen von dem in einigen vorkommenden Krystallwasser, welches innerhalb einer gewissen Temperatur entweicht, nicht bloss Ammoniak und Säure, sondern auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, in dem Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, und zwar beträgt letzterer soviel, als der Sauerstoff der fixen Basis in den Verbindungen derselben Säuren mit basischen Metalloxyden, also 1 MG., und es ergiebt sich sonach als allgemeine Formel für diese Salze $N^2H^6 + H^2O + S$, worin S 1 MG. irgend einer Säure bezeichnet.

Diese Wasserelemente können den Ammoniaksalzen nicht entzogen werden, ohne sie gleichzeitig zu zersetzen, auch hat *Mitscherlich* gezeigt, dass diese Ammoniaksalze mit 1 MG. Wasser, wofern sie ausserdem kein Krystallwasser enthalten, mit den wasserfreien Kalisalzen derselben Säuren isomorph sind. Diese Thatsachen haben Veranlassung gegeben, diese Verbindungen auch, wie die übrigen Sauerstoffsalze, ähnlich zusammengesetzt zu betrachten, nämlich als wasserleere binäre Verbindungen zweiter Ordnung von Sauerstoffsäuren mit einem basischen Metalloxyde, nämlich Ammoniumoxyd, welches unter dem Einflusse der Säure aus dem Ammoniak und dem Wasser sich gebildet habe, indem

$$N^2H^6 + H^2O \text{ sich verwandelt in } N^2H^8 + O.$$

So ist das verwitterte schwefelsaure Ammoniak entweder gewässertes schwefelsaures Ammoniak $N^2H^6 + H^2O + SO^3$, oder wasserleeres schwefelsaures Ammoniumoxyd $= N^2H^8O + SO^3$. *Berzelius* stimmt dieser letzteren Ansicht bei, welche in der That die Scheidewand zwischen den sogenannten Ammoniaksalzen und den normalen Sauerstoffsalzen aufhebt, auch die Nothwendigkeit des Wasserzutritts *) zu ihrer Bildung genügend erklärt; er bezeichnet daher diese Verbindungen nicht als Ammoniaksalze, sondern als Ammoniumoxydsalze (Sales ammonici) und ebenso betrachtet *Berzelius* die Verbindungen, welche beim Aufeinanderwirken von Ammoniak und sogenannten Wasserstoffsäuren entstehen, als binäre Verbindungen erster Ordnung, zusammengesetzt aus dem electronegativen Radical der Wasserstoffsäure und Ammonium,

*) Es existiren übrigens auch Verbindungen von wasserleerem Ammoniak mit wasserleeren Sauerstoffsäuren, so mit schwefeliger Säure, Schwefelsäure, und Kohlensäure; diese Thatsache jedoch, anstatt in Widerspruch mit der oben angeführten Ansicht von *Berzelius* zu stehen, dient eher derselben zur Bestätigung. Die wasserleeren Ammoniakverbindungen zeigen nämlich ein so ganz eigenthümliches, von dem der wasserhaltigen (oder wasserbestandtheilehaltigen) Ammoniaksalze und den Salzen der respectiven Säuren abweichendes Verhalten, dass man sie nicht wohl diesen anreihen kann. Sie müssen als Verbindungen ganz eigenthümlicher Art betrachtet werden, ähnlich gewissen Verbindungen, welche die wasserleere Schwefelsäure mit nicht oxydirten Körpern eingeht. *Berzelius* nennt sie Sales ammoniacales, und rechnet auch die Verbindungen dahin, welche entstehen, wenn man wasserleeres Ammoniakgas durch gewisse wasserleere Chlormetalle und Chlormetalloïde absorbiren lässt, und deren Kenntniss wir besonders *H. Rose* verdanken.

welches aus dem Ammoniak durch Assimilation des Wasserstoffs der Wasserstoffsäure sich gebildet hat. — Der Salmiak wäre demnach nicht chlorwasserstoffsaures Ammoniak $= N^2H^6 + H^2Cl^2$, sondern Chlorammonium $= N^2H^8 + Cl^2$, was in der That auch durch die Isomorphie des Salmiaks und des Chlorkaliums bestätigt wird.

Die Ammoniaksalze, oder richtiger Ammoniumoxydsalze werden von den kaustischen Alkalien und alkalischen Erden zerlegt, und das Ammoniumoxyd abgeschieden, welches jedoch in dem Augenblicke seines Freiwerdens in Ammoniak, welches durch den Geruch erkennbar ist, und in Wasser zerfällt; auch die basischen Oxyde der Schwermetalle zerlegen in der Wärme die Ammoniumsalze, während in der Kälte meistens das Umgekehrte stattfindet. Bringt man z. B. ein aufgelöstes Bleioxydsalz mit Aetzammoniak zusammen, so vereinigt sich das Ammoniak unter Zutritt des Wassers mit der Säure des Bleioxydsalzes und das Bleioxyd wird ausgeschieden, erwärmt man das trübe Gemisch und lässt es verdunsten, so nimmt das Bleioxyd die Säure wieder auf, und das Ammoniak wird ausgetrieben.

Die Niederschläge, welche durch Ammoniak in Auflösungen von Metallsalzen und Erdsalzen hervorgebracht werden, sind übrigens selten reine Oxyde oder Oxydhydrate, sondern meistens basische Salze, auch erscheinen diese Niederschläge in vielen Fällen nicht, so z. B. wenn gleichzeitig mit dem Salze, dessen Basis unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Aetzammoniak gefällt wird, ein Ammoniumsalz in hinreichender Menge in der Auflösung sich befindet. Es bilden nämlich die Ammoniumsalze mit vielen Salzen Doppelsalze, welche durch Aetzammoniak nicht zersetzt werden, so z. B. Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobalt- und Nickeloxyd. Uebrigens werden die Ammoniumsalze nicht allein von kaustischen, sondern auch von kohlensauren und geschwefelten Alkalien zersetzt und im ersten Falle kohlensaures, im zweiten Falle Schwefelammonium erzeugt.

AMMONIUM CHLORATUM.

$N^2H^8Cl^2$ oder $N^2H^6 + H^2Cl^2 = 669{,}61$.

Synonyme. Ammonium muriaticum Ph.. Sal ammoniacum, Sal volatile salitum, Murias Ammoniae, Hydrochloras ammonicus, Chloretum ammonicum *Sel ammoniaque*, *Muriate ammoniacal*, *Muriate* ou *Hydrochlorate d'Ammoniaque*, *Chlorure ammonique*. Salmiak, salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Ammoniak, Chlorammonium.

§ 116. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Salmiak wird in eigenen Fabriken aus den bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnenen alkalischen Produkten auf verschiedene Weise dargestellt und in Form von losen kleinen Krystallen oder krystallinischen Massen oder sublimirten Broten in den Handel gebracht. Zum medicinischen Gebrauche darf nur der vollkommen weisse sublimirte Salmiak angewandt werden, denn dieser ist vollkommen rein. Da er sich wegen seiner Zähigkeit nur sehr schwierig pulvern lässt, besonders da hierzu keine metallene Mörser angewandt werden dürfen, so löst man ihn in kochendem reinen Wasser auf und lässt

durch Erkalten krystallisiren, wo er dann gewöhnlich in kleinen biegsamen federigen Krystallen, welche aus kleinen, aneinander gereihten Octaëdern bestehen, anschiesst. Die Auflösung geschieht am besten in irdenen Töpfen mit dauerhafter Glasur. Man legt reine ganze Stücke von dem Sublimat in den Topf, giesst reines Wasser darauf, erwärmt in einer Kapelle, welche von der Seite geheizt wird, und worin der Topf auf ein Stück Dachziegel gesetzt wird, bis zum Sieden, wobei man zuweilen mit einem reinen Holzspatel umrührt, und giesst darauf die heisse Lösung in einen irdenen Napfen aus, worin das Salz während des Erkaltens herauskrystallisirt. Die erkaltete Mutterlauge wird in den Topf auf das Ungelöste zurückgegossen, von Neuem erhitzt und so weiter, wie oben angegeben, verfahren. Die letzte Mutterlauge wird in einer Porzellanschaale verdampfen gelassen. Die gesammten Krystalle werden auf einem Seihetuche von weisser Leinwand gesammelt, und endlich in einem Spahnsieb über Fliesspapier ausgetrocknet. — Zum Salmiakgeist kann natürlicherweise der minder reine Salmiak, wofern derselbe nur nicht empyreumatisch riecht, ohne Nachtheil benutzt werden.

Der reine Salmiak ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt scharf und stechend salzig, verflüchtigt sich bei mässig hoher Temperatur vollständig und unzersetzt. Die Dämpfe verdichten sich zu einem lockeren Pulver, den sogenannten Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäss geräumig ist, oder zu einem faserig-krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Kuchen, wenn das Sublimirgefäss kleiner, die Temperatur in demselben daher höher ist. Er löst sich in 3 Theilen kaltem und fast gleichviel kochendem Wasser (vgl. u.), auch etwas in Weingeist, besteht in 100 Theilen aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Salzsäure, oder richtiger aus 33,89 Ammonium und 66,11 Chlor. Die wässrige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt dem Salz ähnlich, röthet Lakmuspapier, zeigt das den Ammoniaksalzen und den salzsauren Salzen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten (§§ 115. 47) und darf demnach nicht gemeinschaftlich mit kaustischen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien, mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen verordnet werden.

Eine wässerige Salmiaklösung, deren Siedepunkt nachstehenden Temperaturgraden entspricht, enthält in 100 Th. Wasser die darunter stehenden Salzquantitäten gelöst:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	7,8.	13,9.	19,7.	25,2.	30,5.	35,7.	41,3.	47,3.	53,5.	59,9.	66,4.	73,3.

Temperatur:	113°	114°	115,2° (gesättigt)
	80,8.	88,1.	88,9.

§ 117. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Salmiak an der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe und an dem ammoniakalischen Geruche, welcher sich durch Einwirkung von Aetzkalk und wenig Wasser daraus entwickelt.

Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der rein weissen Farbe;

b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Schwefelwasserstoffwasser ohne alle

Färbung und Trübung — eine gelbe oder auch braune Trübung kann durch einen Zinngehalt verursacht sein, besonders wenn die Reinigung des Salmiaks in Zinngefässen vorgenommen worden ist; in solchem Falle löst Schwefelammonium den Niederschlag wieder auf; geschieht dieses nicht, so rührt diese Trübung von Kupfer oder Blei her.

d. aus dem Ungetrübtbleiben der wässerigen Lösung beim Zusatze von salzsaurem Baryt und von Kaliumeisencyanür — eine weisse Trübung durch ersteres Reagens würde Schwefelsäure, eine blaue durch das zweite, Eisen anzeigen.

AMMONIUM CHLORATUM FERRUGINOSUM.

$Fe^2Cl^6 + 32\,N^2H^8Cl^2$

Synonyme. Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum Ph. Bor., Ferrum ammoniacale, Chloretum ferrico-ammonicum. Murias Ferri ammoniacalis, Hydrochloras ammonicus cum Sesquichloreto Ferri. *Muriate d'Ammoniaque ferrugineux, Chlorure ammonico-ferrique.* Ammonium-Eisenchlorid, Eisensalmiak.

§ 118. *Bereitung und Eigenschaften.* Es ist allerdings wohl möglich, eine krystallisirte Verbindung von Chlorammonium mit Eisenchlorid in bestimmten Verhältnissen ($2\,N^2H^8Cl^2 + Fe^2Cl^6 + 2\,H^2O$) darzustellen, allein diese Verbindung hat wenig Beständigkait, sie wird schon durch Wasser zersetzt, denn aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Verdunsten Chlorammonium heraus, welches durch Eisenchlorid gefärbt ist, während der grösste Theil des letzteren in der Mutterlange verbleibt. Nach der preussischen Pharmacopoe soll es bereitet werden durch Auflösen von 16 Theilen Chlorammonium und 3 Theilen officineller Eisenchloridlösung in der hinreichenden Menge Wasser und Verdunsten des Gemisches zur Krystallisation. Die gesammten Krystalle, welche in Folge des verschiedenen Gehaltes an Eisenchlorid mehr oder weniger dunkel orange gefärbt erscheinen, werden zuletzt zu einem gleichförmigen Pulver zerrieben. — Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe soll ein Gemeng aus 3 Theilen trocknem Eisenchlorid (durch Auflösen von 1 Theil Eisen in Königswasser und Eintrocknen der Lösung bereitet) und 12 Theilen Salmiak in einem gläsernen Apparat der Sublimation unterworfen werden. Das Sublimat (Flores Salis Ammoniaci martiati) besteht aus Rinden, welche aussen weiss, nach innen zu immer dunkler gelb oder braungelb sind, die daher der gleichförmigen Mischung wegen auch zerrieben werden müssen. Am Boden des Gefässes, worin die Erhitzung geschehen, bleibt immer eine erhebliche, aber schwankende Menge Eisenoxyd zurück und es fällt demnach das auf diese Art gewonnene Präparat bei jedesmaliger Bereitung immer verschieden an Eisengehalt aus, daher diese Bereitungsweise nicht zweckmässig ist.

Das Präparat der preuss. Pharmacopoe stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, welches sich nur schwierig fein zerreiben lässt; es enthält sehr nahe 3 Procent Eisen in Form von Eisenchlorid und kann daher als ein Gemisch von Chlorammonium und Eisenchlorid ungefähr in dem Verhältnisse von 32 MG. des ersteren auf 1 MG. des letzteren betrachtet werden. An der Luft wird es feucht, ist in 3 Theilen Wasser und in schwachem Weingeist löslich, Aether nimmt nur das

Eisenchlorid ($8\frac{1}{2}$ Proc.) auf und lässt das Chlorammonium ungelöst zurück. Die wässrige Lösung ist gelb, röhet Lakmuspapier, wird durch adstringirende Pflanzenstoffe dunkel gefärbt und verhält sich überhaupt wie von den salzsauren Salzen, den Ammoniaksalzen und den Eisenoxydsalzen im Allgemeinen angegeben worden ist, und darf daher weder in Gemeinschaft mit Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen, noch auch mit reinen, kohlensauren oder geschwefelten Alkalien, alkalischen Erden oder Talkerde verordnet werden.

§ 119. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Eisensalmiak am äusseren Ansehen, der Auflöslichkeit in Wasser und dem Ammoniakgeruch, welcher sich daraus durch Zusatz eines kaustischen Alkali's, unter Erzeugung eines rothbraunen Niederschlages, entwickelt.

Die gute Beschaffenheit bedingt:

a. ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;

b. vollständige Auflöslichkeit in Wasser;

c. Ungetrübtbleiben der wässerigen Lösung beim Zusatze von Schwefelammonium, nachdem sie zuvor mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden — eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink verrathen.

AMMONIUM OXYDATO-ACETICUM.

Synonyme. Ammonium aceticum, Acetas Ammoniae s. ammonicus. *Acétate d'Ammoniaque.* Essigsaures Ammoniumoxyd, essigsaures Ammoniak.

§ 120. *Bereitung und Eigenschaften.* Das essigsaure Ammoniak (Ammoniumoxyd) ist nur in aufgelöster Form unter dem Namen Liquor Ammonii acetici s. Spiritus Mindereri (Acetas Ammoniae liquidus s. solutus) officinell und wird ganz einfach durch Neutralisation von concentrirtem Essig mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak und Verdünnen der neutralen Flüssigkeit bis zum vorgeschriebenen spec. Gewichte bereitet. Das Präparat der preuss. Pharmacopöe soll ein spec. Gew. = 1,03 — 1,04 besitzen und enthält dann 9—10 Proc. essigsaures Ammoniak. Die österreichische Pharmacopoe schreibt ein concentrirteres Präparat mit 14 Proc. Salzgehalt (Acetas Ammoniae solutus concentratus), dessen spec. Gew. 1,05 sein soll, und ein schwächeres (Acetas Ammoniae solutus dilutus s. Spiritus Mindereri) vor, welches durch Vermischen von 1 Theil des ersteren mit 4 Th. Wasser bereitet wird und ein spec. Gew. = 1,01 besitzen soll.

§ 121. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Präparat an der braunrothen Färbung, welche eine bis nahe zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd darin bewirkt, und an dem ammoniakalischen Geruch, welcher sich beim Vermischen mit Aetzkaliflüssigkeit daraus entwickelt. — Die gute Beschaffenheit des Präparats wird erkannt:

a. an der vollkommenen Indifferenz gegen Reagenspapier;

b. an der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Silber- oder Platintiegel;

c. an dem Ausbleiben jeder Reaction beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser, Kaliumeisencyanür, salzsaurem Baryt und essigsaurem Silberoxyd. Doch macht eine geringe Trübung durch letzteres Reagens, von einer Spur Salzsäure herrührend, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht gerade verwerflich.

AMMONIUM OXYDATO-CARBONICUM.

$2\,N^2H^8O\,3\,CO^2 = 1479{,}28.$

Synonyme Ammonium carbonicum Ph. Bor., Ammonium sesquicarbonicum, Ammonium subcarbonicum. Ammonium aëratum, Sesquicarbonas ammonicus, Carbonas ammonicus, Alkali volatile siccum. *Carbonate* ou *Sesquicarbonate d'Ammoniaque*, *Alcali volatil aëré* ou *carbonaté*, *Sel volatil d'Angleterre*. Kohlensaures oder anderthalb-kohlensaures Ammoniak (Ammoniumoxyd), trocknes flüchtiges Alkali, reines Hirschhornsalz.

§ 122. *Bereitung und Zusammensetzung.* Man bereitet dieses Salz im Grossen auf trocknem Wege durch Erhitzen eines Gemenges aus Salmiak (Chlorammonium) und Kreide (kohlensaurem Kalk) in irdenen oder gläsernen Gefässen, wobei einerseits kohlensaures Ammoniumoxyd und andererseits Chlorcalcium entstehen. Das Chlorcalcium bleibt als nicht flüchtig in dem Gefässe zurück, das kohlensaure Ammoniumoxyd zerfällt im Momente seines Entstehens in anderthalbkohlensaures Ammoniumoxyd, welches aufsublimirt, und in Wasser und Ammoniak, die überdestilliren, nämlich:

Kohlensaurer Kalk	Salmiak	Chlorcalcium	1½ kohl. Ammoniak	Ammoniak	Wasser

$$3\,CaO\,CO^2 + 3\,N^2H^8\,Cl^2 = 3\,Ca\,Cl^2 + 2\,N^2H^8O\,3\,CO^2 + N^2H^6 + H^2O$$

Es besteht somit das officinelle kohlensaure Ammoniak im reinsten Zustande in 100 Theilen aus 55,91 Kohlensäure, und 44,09 Ammoniumoxyd (= 28,92 Ammoniak und 15,17 Wasser), doch enthält es stets grössere oder geringere Einmengungen von Wasser und zweifach-kohlensaurem Salz. *H. Rose* ist geneigt, das Salz für eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak (Carbonas ammoniacalis) mit zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd zu halten (nämlich $N^2H^6CO^2 + (N^2H^8O)\,H^2O\,2\,CO^2$), womit allerdings das Verhalten desselben an der Luft übereinstimmt.

§ 123. *Eigenschaften.* Das Präparat erscheint in weissen, durchscheinenden trockenen Stücken von festem, faserig-krystallinischen Gefüge, riecht stark nach Ammoniak, aber nicht empyreumatisch, schmeckt scharf, laugenhaft, löst sich in 2 bis 3 Th kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf. Es muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es an der Luft zerfällt, Ammoniak verliert, und nach und nach in doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd ($N^2H^8O + H^2O + 2\,CO^2$) übergeht, welches fast geruchlos und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Die wässrige Lösung des kohlensauren Ammoniums ist farblos, besitzt den Geruch und Geschmack des trocknen Salzes, reagirt alkalisch, braust mit Säuren stark auf und bringt in den Auflösungen solcher Salze, welche Baryt, Kalk und Thonerde und schwere Metalloxyde zur Basis haben, Niederschläge hervor, von denen einige in einem Uebermaasse von kohlensaurem Ammoniak sich wieder auflösen, so die Niederschläge von Zink-, Kupfer- und Silbersalzen. Von Weingeist wird die Auflösung des kohlensauren Ammoniums gleichsam coagulirt (Offa Helmontii), indem der Weingeist freies Ammoniak aufnimmt und doppelt kohlensaures Salz ausfällt.

Eine Auflösung des anderthalbkohlensauren Ammoniumoxydes in der 5fachen (Ph. Bor.) oder in der 3fachen (Ph. Austr.) Menge Wassers ist unter dem Namen Liquor Ammonii carbonici (Spiritus Salis Ammo-

niaci Ph. Austr.) officinell. Das spec. Gewicht dieser Lösung soll nach der ersteren Pharmakopöe = 1,05 — 1,06, nach der letzteren = 1,10 sein.

§. 124. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das kohlensaure Ammoniak leicht am äusseren Ansehen und durch den Geruch.

Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;

b. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Silber oder Platintiegel über der Weingeislampe, ohne vorher zu schmelzen;

c. durch vollkommene Auflöslichkeit in 3 Theilen kaltem Wasser — gegentheils enthält es zu viel doppelt-kohlensaures Salz beigemengt, endlich;

d. dadurch, dass die wässerige Lösung nach Uebersättigung mit verdünnter reiner Essigsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch verdünnte Auflösungen von salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silber irgend eine Trübung erleidet. — Eine dunkle Trübung der essigsauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser kann besonders durch einen Bleigehalt verursacht werden, womit zuweilen das im Handel vorkommende, mit Anwendung von bleiernen Sublimirhelmen bereitete, kohlensaure Ammoniak verunreinigt ist, welche Verunreinigung übrigens, wo sie vorkommt, sich nur auf die convexe Oberfläche erstreckt.

AMMONIUM OXYDATO-CARBONICUM PYROLEOSUM.

Synonyme. Ammonium carbonicum pyroleosum Ph. Bor., Sal Cornu Cervi depuratum, Carbonas Ammoniae pyroleosus. *Sel volatil de Corne de Cerf.* Brenzöliges kohlensaures Ammoniak, brenzöliges Hirschhornsalz.

§ 125. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Präparat findet sich mit vielem stinkenden Thieröle durchdrungen unter den Produkten der trocknen Destillation *) thierischer Körper (Horn, Knochen), und wird durch wiederholte Sublimation zum arzneilichen Gebrauche geschickt gemacht. Es ist in diesem gereinigten Zustande anderthalbkohlensaures Ammoniak (Ammoniumoxyd), welches mehr oder weniger mit ätherischem Thieröl imprägnirt ist, und zuweilen auch Spuren von Blausäure und Hydrothionsäure enthalten soll, was ich indess bei einem gehörig rectificirten Präparate nie habe entdecken können.

Das brenzölige kohlensaure Ammoniak zeigt dasselbe Verhalten und besitzt alle Eigenschaften des reinen kohlensauren Ammoniaks (§ 123), welche unabhängig sind von dem nebenbei darin enthaltenen ätherischen Oele. Die Erkennung und Prüfung findet in gleicher Weise statt.

Die wässrige Flüssigkeit, welche bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen (ehemals wurde vorzugsweise Hirschhorn angewandt) neben dem stinkenden empyreumatischen Oele und dem festen Ammoniaksalze gewonnen wird, und welche eine gesättigte Lösung dieser Stoffe in Wasser ist, ist, nachdem sie durch Filtration (Ph. Austr.) oder nochmalige Rectification (Ph. Bor.) aus gläsernen Gefässen von dem überschüssigen Oel abgeschieden worden, unter dem Namen Liquor Ammonii pyroleosi (Spiritus Cornu Cervi Ph. Austr.) officinell. Es

*) Die trockene Destillation thierischer Körper giebt dieselben Producte, wie die trockene Destillation vegetabilischer Stoffe (§ 62.), nur in anderen relativen Verhältnissen. Bei der letzteren herrscht Essigsäure, bei der ersteren Ammoniak vor

ist eine klare, mehr oder weniger gelblich gefärbte Flüssigkeit von empyreumatisch-ammoniakalischem Geruch, welche sich als eine mit empyreumatischem Thieröle imprägnirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser verhält; frisch bereitet, enthält sie Spuren von Blausäure. Das spec. Gewicht soll nach der preussischen Pharmacopoë = 1,045 — 1,055, nach der österreichischen 1,060 sein. Die durch Auflösen von Ammonium carbonicum pyroleosum in Wasser gewonnene Flüssigkeit kommt keinesweges mit dem eben beschriebenen Präparat überein.

AMMONIUM OXYDATO-NITRICUM.

$N^2H^8O + N^2O^5 + H^2O$.

Synonyme. Nitrum flammans. Nitras ammonicus. *Nitrate ammonique* ou *d'Ammoniaque.* Salpetersaures Ammoniak, flammender Salpeter.

§ 126. *Bereitung und Eigenschaften.* Officinelle reine Salpetersäure wird mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, die Auflösung im Sandbade weiter verdunstet und langsam erkalten gelassen. Es bilden sich lange gestreifte sechsseitige Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung. Wird die Lösung sehr weit verdunstet und dann schnell abgekühlt so schiesst das Salz in langen elastisch biegsamen Fäden an, und wird es so lange erhitzt, bis alles Wasser abgedunstet ist, so erstarrt es beim Abkühlen zu einer undurchsichtigen Masse.

Es enthält in 100 Theilen 29,29 Ammoniumoxyd, 60,64 Salpetersäure und 10,07 Krystallwasser, welches erst bei der Temperatur, wo sich das Salz zersetzt, daraus entweicht. Bei + 250° zerfällt nämlich das geschmolzene Salz unter Aufkochen in Stickoxydul (sogenanntes Lustgas) und Wasser ($N^2H^8O\,N^2O^5\,H^2O = 2\,N^2O + 5\,H^2O$). Nach *Legrand* siedet das Salz bei 180° ohne Zersetzung, und diese beginnt erst zwischen 190 und 200°.

Das salpetersaure Ammoniak (Ammoniumoxyd) ist in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 18° löslich, zerfliesst in feuchter Luft, die Lösung schmeckt kühlend bitterlich; wirft man das Salz in einen glühenden Tiegel, so verbrennt es mit einem schwachen Zischen und einem gelblichen Lichte, daher der Name flammender Salpeter. — Die Lösung darf durch kein Reagens irgend eine Trübung erleiden und muss beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verdunsten. — Es wird als Arzneimittel nur selten angewandt.

Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd, deren Siedepunkt nachstehenden Temperaturgraden entspricht, enthält bei dieser Temperatur die darunter bemerkten Salzquantitäten in 100 Theilen Wasser gelöst:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°
	10,0.	20,5.	31,3.	42,4.	53,8.	65,4.	77,3.	89,4.	101,9,	114,9.	128,4
Temperatur:	112°	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	
	142,4	156,9.	172,0.	188,0.	204,4.	221,4	238,8.	256,8.	275,3.	314,0.	
Temperatur:	124°	126°	128°	130°	132°	136°	140°	144°	148°	152°	
	354,0.	396,0.	440,2.	487,4.	537,3.	645,0.	770,5.	915,5.	1081,5.	1273.	
Temperatur:	156°	160°	164°								
	1504.	1775.	2084.								

AMMONIUM OXYDATO-SUCCINICUM.

Synonyme. Succinas Ammoniae s. ammonicus. *Succinate d'Ammoniaque.* Bernsteinsaures Ammoniak oder Ammoniumoxyd.

§ 127. *Bereitung und Eigenschaften.* Das reine bernsteinsaure Ammoniumoxyd ist nicht officinell, wohl aber eine mit empyreumatischem Thier- und Bernsteinöl angeschwängerte, daher etwas bräunlich gefärbte, wässrige Lösung desselben unter dem Namen Liquor Ammonii succinici s. Liquor s. Spiritus Cornu Cervi succinatus. Man gewinnt dieses Präparat durch Neutralisation von in Wasser gelöster gereinigter Bernsteinsäure mit brenzöligem kohlensauren Ammoniaoxyd und Verdünnen mit Wasser bis zum gesetzlich vorgeschriebenen spec. Gewichte. Dieses soll nach der preuss. Pharmacopoë = 1,045—1,055 sein und das Präparat enthält dann 9—10 Proc. Salz gelöst. Das Präparat der österreichischen Pharmacopoë, welches mit Anwendung von Hirschhorngeist (§ 125) bereitet werden soll, ist wohl um $\frac{1}{3}$ stärker. — Versucht man die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, so entweicht Ammoniak und es krystallisirt ein saures Salz heraus.

§ 128. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den bernsteinsauren Hirschhorngeist theils am Geruche, theils an den Reactionen, welche kaustisches Kali und salzsaure Eisenoxydlösung darin bewirken — Das erstere Reagens entwickelt nämlich Ammoniak, das zweite fällt bernsteinsaures Eisenoxyd.

Die gute Beschaffenheit des Präparats bedingt:

a. vollkommene Neutralität;

b. ein der obigen Angabe entsprechendes spec. Gewicht;

c. vollständige Verflüchtigung beim Verdampfen auf Platinblech über der Weingeistlampe — wobei höchstens ein schwarzer kohliger Fleck zurückbleiben darf, aber kein poröser kohliger Rückstand, welcher beigemischte Weinsteinsäure verrathen würde;

d. Abwesenheit von Essigsäure — man setzt zu einer kleinen Portion des Präparats so lange bis nahe zur Farblosigkeit verdünnte salzsaure Eisenoxydlösung, deren etwaige vorwaltende Säure man vorher durch tropfenweisen Zusatz von Aetzammoniak neutralisirt hat, zu, als noch dadurch eine blassrothe Fällung bewirkt wird und filtrirt dann ab. Das Filtrat muss farblos oder nur sehr wenig gelblich, aber nicht bräunlich-roth gefärbt erscheinen, gegenfalls ist Essigsäure vorhanden.

e. Ungetrübtbleiben der durch einige Tropfen Essigsäure sauer gemachten Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, schwefelsaurem Silber, salzsaurem Baryt und von Kalkwasser — Das Gegentheil würde im ersten Falle Metalle, im zweiten Salzsäure, im dritten Schwefelsäure, im vierten endlich Kleesäure zu erkennen geben.

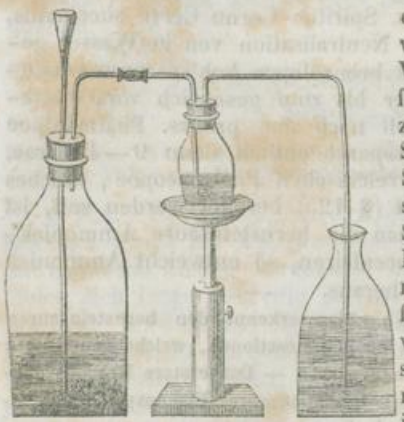
AMMONIUM SULFURATUM.

Synonyme. Sulfuretum Ammonii. *Sulfure d'Ammoniaque.* Schwefelammonium.

§ 129. *Liquor Ammonii sulfurati.* Ph. Bor. novae.

Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas verdichten sich unmittel-

bar zu Schwefelammonium ($N^2H^6 + H^2S = N^2H^8S$.), welches ein starrer krystallinischer, wenig beständiger Körper ist, denn es verwandelt sich leicht unter Austreten von Ammoniak in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. Dieses letztere ist in flüssiger Form unter dem Namen Liquor Ammonii sulfurati officinell, und wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzammoniak-Flüssigkeit bis zur Sättigung dargestellt, wozu man sich am zweckmässigsten des nebenbei abgebildeten Apparats bedient. Die erste Hälfte des Schwefelwasserstoffs verwandelt sich mit dem in dem Wasser gelösten Ammoniak in Schwefelammonium, mit welchem sich die zweite Hälfte unverändert zu einem Schwefelsalz (Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium oder wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium, Sulfhydras ammonicus $= N^2H^8S + H^2S$) verbindet, welches das officinelle Präparat darstellt. — Es ist frisch bereitet eine fast farblose wasserklare, nach Schwefelwasserstoff und schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, nimmt aber in Berührung mit der Luft bald eine gelbe Farbe an, indem durch allmälige Oxydation des Wasserstoffs durch den atmosphärischen Sauerstoff die Bildung einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums, welcher die gelbe Färbung eigenthümlich ist, veranlasst wird; dasselbe kann durch Digestion mit Schwefel erzielt werden. Eine gelbliche Farbe macht indess das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht untauglich; aber dabei bleibt die Zersetzung nicht stehen, denn so wie aller Wasserstoff oxydirt ist, findet auch eine allmälige Oxydation des Ammoniums und des Schwefels statt und es bildet sich unterschwefeligsaures Ammoniumoxyd, wobei endlich die Flüssigkeit wieder farblos wird. Ein solches Präparat ist nun ganz zu verwerfen. — Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium wird übrigens selten als Arzneimittel angewandt, dagegen ist es durch sein eigenthümliches Verhalten gegen aufgelöste Metalle für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit, worüber im 2ten Theile das Nähere mitgetheilt ist.



§ 130. *Liquor Ammonii sulfurati* Ph. Bor. pristinae. In der dritten Ausgabe der preuss. Pharmakopöe war unter gleichem Namen ein von dem vorigen sehr verschiedenes Präparat aufgenommen, nämlich die sogenannte flüchtige Schwefelleber oder *Beguins* rauchender Schwefelgeist (Hepar Sulfuris volatile, Liquor s. Spiritus Sulfuris fumans Beguini).

Diese Verbindung, welche schon in früherer Zeit als antarthritisches Heilmittel angewandt wurde, bereitet man folgendermaassen: 3 Theile feingepulverter gebrannter Kalk und 1 Theil Schwefelblumen werden gut gemischt, dann 2 Theile gepulverter Salmiak zugefügt und das Ge-

menge mittelst eines aus steifem Papier zusammengedrehten Rohrs in eine Retorte eingetragen, welche davon etwa bis zu $\frac{3}{4}$ angefüllt wird. Die Retorte wird hierauf in einer Sandkapelle ganz mit Sand umgeben und überdeckt, und an dieselbe eine tubulirte Vorlage, worin 2 Theile destillirtes Wasser vorgeschlagen sind, so applicirt, dass der Retortenhals bis in den Bauch der Vorlage reicht und gleich über der Wasserfläche ausmündet. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser und nasser Blase luftdicht verschlossen, in den Tubus aber ein heberförmig gebogenes Rohr, dessen äusserer längerer Schenkel in einem etwas Wasser enthaltendem Medicinglas oberhalb der Wasserfläche ausmündet, zur Ableitung der unverdichteten Gasarten eingekittet. Nachdem alles in der eben bemerkten Weise vorgerichtet ist, wird Feuer unter der Capelle gegeben und dasselbe allmälig bis zum Glühen der letzteren gesteigert. Wenn bei dieser Temperatur nichts Flüssiges mehr übergeht, lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn dann auseinander und giesst das Destillat, welches gegen 3—3½ Theile betragen wird, aus. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Aetzkalk, Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

Das Präparat bildet eine orangegelbe Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht. Es muss als eine Auflösung von sehr flüchtigem wasserstoffschwefeligem Schwefelammonium in einer wässerigen Lösung höher geschwefelten Schwefelammoniums betrachtet werden, deren Rauchen dadurch bedingt wird, dass die daraus entweichende erstere Verbindung in Berührung mit der Luft eine Oxydation erleidet und das Oxydationsprodukt in Form eines feinen Staubes sich niederschlägt. Setzt man zu der Flüssigkeit Schwefel, so wird dieser aufgelöst, die Farbe des Präparats wird dunkler und das Rauchen hört auf. Der rauchende Schwefelgeist ist übrigens mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Aether; mit der 3fachen Menge Weingeist verdünnt, stellt er den Liquor antipodagricus s. Tinctura Sulfuris volatilis *Hofmanni* dar. Gegen Säuren, saure und solche Salze, welche Talk-, Thonerde oder irgend ein Metalloxyd als Basis enthalten, verhält er sich wie eine Auflösung der gewöhnlichen Kali-Schwefelleber. Das erstere Präparat (§ 129) dagegen wird, wenn es frisch bereitet und farblos ist, von Säuren nur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, aber ohne Fällung von Schwefel, zersetzt, auch bringt es in Bittersalzlösung keinen Niederschlag hervor.

AQUA.

$H^2O = 112,479$

Synonyme. Oxydum hydricum. *Eau.* Wasser.

§ 131. *Zusammensetzung und Eigenschaften.* Das Wasser ist die Verbindung des Wasserstoffs mit der geringsten Menge Sauerstoff im tropfbar flüssigen Zustande und zwar sind darin in 100 Theilen enthalten dem Gewichte nach 11,1 Wasserstoff und 88,9 Sauerstoff. In diese beiden Elemente kann es zerlegt und auch daraus

wieder hergestellt werden. Das erstere wurde zuerst von *Lavoisier*, das letztere von *Cavendish* nachgewiesen. Im vollkommen chemisch reinen Zustande stellt das Wasser eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit dar, welche bei einer Temperatur unter 0 unter Ausscheidung der darin enthaltenen freien und gebundenen Wärme (vgl. S. 7) allmälig in den starren Zustand übergeht. Das Erstarren des flüssigen Wassers ist eine Krystallisation d. h. der Uebergang eines gestaltlosen flüssigen Körpers in einen geometrisch gestalteten starren Körper. Jede Krystalllsation ist aber mit einer Vergrösserung des Volums verbunden, welche daher rührt, dass die starren Theile in ihrer regelmässigen Gestaltung den Raum nicht mehr so vollständig erfüllen können, wie die vorher so leicht beweglichen flüssigen Theile. Das starre Wasser oder Eis nimmt demnach einen grösseren Raum ein, als vorher im flüssigen Zustande, daher auch das Zersprengtwerden der Gefässe durch das Gefrieren des darin enthaltenen Wassers, wenn die Form derselben nicht von der Art ist, dass sie die Ausdehnung gestatten. Die Ausdehnung des Wassers beginnt übrigens nicht erst bei 0°, d. h. bei seinem Gefrierpunkte, sondern schon bei einer Temperatur, die um einige Grade höher ist, nämlich bei + 4,1°C. Diese Eigenschaft des Wassers, nicht bei 0°, sondern mehre Grade oberhalb am dichtesten d. h. am schwersten zu sein, ist ebenso merkwürdig als wohlthätig und wichtig für die Erhaltung des gegenwärtigen Znstandes der Dinge. Sie bewirkt nämlich, dass Flüsse und Binnenseen nicht vom Grunde aus frieren können, wodurch nicht allein eine ganze Eismasse sich bilden würde, die mehre Sommer nicht zu schmelzen vermögten, sondern auch eine Vernichtung aller in dem Wasser lebenden Organismen veranlasst werden müsste.

Das Wasser ist 770mal schwerer als atmosphärische Luft von 0°, bei + 15½°C ist es 815mal schwerer als Luft von derselben Temperatur. Sein spec. Gewicht wird gewöhnlich = 1,00 angenommen und gilt als Maassstab für das spec. Gewicht aller anderen tropfbar-flüssigen und festen Körper *). Ein preuss. Kubikzoll wiegt bei 18¾°C

*) Weil aber, wie oben erwähnt, die Dichtigkeit verschieden ist, je nach der Temperatur, so ist es unter allen Umständen erforderlich, bei Angabe des spec. Gewichts der Körper hinzuzufügen, bei welcher Temperatur das spec. Gewicht des Wassers = 1 gesetzt worden ist, damit man nöthigenfalls eine Reduction auf andere Temperaturen vornehmen könne. Die folgenden (aus *Graham's* Lehrbuch, deutsch bearbeitet von *Otto*, entlehnten) Tabellen, welche das spec. Gew. des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zeigen, machen diese Reduction sehr leicht. In der ersten Tabelle ist das Vol. des Wassers und sein spec. Gew. bei 0°, in der zweiten sind diese bei der grössten Dichtigkeit des Wassers (4,1°C) = 1,0000 gesetzt.

1.			II.		
Temperatur	Volum	Spec. Gew.	Temperatur	Volum	Spec. Gew.
0	1,00000	1,00000	0	1,00011	0,99988
5	0,99990	1,00009	5	1,00001	0,99998
10	1,00016	0,99983	10	1,00027	0,99972
15	4,00076	0,99924	15	1,00087	0,99912
20	1,00164	0,99835	20	1,00175	0,99824
25	1,00278	0,99722	25	1,00289	0,99711

$293\frac{1}{3}$ Grane Med. Gewicht und 1 Kubikfuss 66 Pfund. Es erstarrt bei 0° zu Eis, kocht unter gewöhnlichem Luftdrucke (28 Pariser Zoll) bei + 100°C. und erzeugt Wasserdampf, dessen Volum zu dem des Wassers sich verhält = 1697 : 1, d. h. 1 Kubikzoll Wasser (= $\frac{1}{64}$ Quart) giebt ungefähr 1 KFuss (= 27 Quart) siedend heissen Dampf, dessen spec. Gew. sich zu dem der Luft verhält = 0,665 : 1, und dessen gebundene Wärme 550° beträgt.

Das Wasser ist ein kräftiges Lösungsmittel für viele Körper, besonders für Säuren und Salze, gewöhnlich steigt sein Lösungsvermögen mit der Temperatur doch nicht immer, und es giebt merkwürdige Ausnahmen von diesem Gesetze, so beim Kalk, beim Glaubersalz u. a. m. (vgl. S. 49). Von den einfachen Körpern sind nur Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod in geringer Menge in Wasser löslich; die drei letzteren Lösungen werden durch das Licht verändert, indem unter Wasserzersetzung Wasserstoffverbindungen erzeugt werden; Wasser mit Quecksilber gekocht, enthält Quecksilberdampf,

§ 132. *Chemisches Verhalten.* Das Wasser spielt, wie in der ganzen Natur, so auch in der Chemie eine wichtige Rolle; es ist nicht bloss der Vermittler, welcher allein die Erzeugung vieler der wichtigsten chemischen Verbindungen möglich macht, sondern es ist auch das Band, welches viele derselben zusammenhält, und ohne dessen Gegenwart die kaum vereinigten Elemente sich sogleich wieder trennen würden, ohne doch die specielle Individualität dieser Körper zu verlarven, da es selbst das indifferenteste Produkt ist. Anderseits befördert es auch wieder durch die unter dem Einflusse anderweitiger chemischer Anziehungen stattfindende leichte Trennung in seinen Bestandtheilen die Entstehung der mannigfaltigsten chemischen Bildungen und Metamorphosen, sowohl bei organisirten, als auch bei rein-chemischen Gebilden. Selbst verbindet sich das Wasser in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, bald die Rolle einer Base, bald die einer Säure, oder endlich auch die eines Salzes übernehmend, mit den zusammengesetzten Körpern und folgt hierbei genau den Gesetzen der einfachen und multipeln Proportionen. Die zwei ersten Arten von Verbindungen werden im Allgemeinen Hydrate genannt; es sind eigentlich Salze, worin das Metalloxyd oder die Säure durch ein Aequivalent Wasser vertreten wird, und in denen das Wasser oft so innig gebunden ist, dass es nur durch eine wirkliche Säure oder eine wirkliche Base ausgetrieben werden kann, so z. B. im Kaliumoxydhydrat (geschmolzenes Aetzkali), Hydras kalicus (KOH^2O), und im Schwefelsäurehydrat (concentrirte Schwefelsäure) Sulfas hydricus = H^2OSO^3. Die Wasserverbindungen der dritten Art werden Halhydrate genannt; es sind Salze; worin das Hydratwasser der Säure in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht; durch eine äquivalente Menge eines wirklichen Salzes kann es vertreten werden, wodurch Doppelsalze entstehen, welche sich durch Krystallisation nicht trennen lassen und Löslichkeitsverhältnisse darbieten, die von denen der einzelnen Bestandtheile abweichen. Sie verbinden sich nicht unter einander zu Doppelsalzen, wohl bilden sie aber solche mit Salzen, in denen die Säure ihr Hydratwasser abgegeben hat; in diesen Doppelsalzen ist das Hydratwasser der Halhydrate durch

eine entsprechende Menge des nicht halhydratischen Salzes ersetzt. So sind z. B. schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Magnesia Halhydrate, von den 7 MG. Wasser, welche beide im krystallisirten Zustande enthalten, sind nur 6 Krystallwasser und gehen bei + 100°C. weg, das siebente MG. ist stärker gebunden und wird z. B. durch 1 MG. schwefelsaures Kali verdrängt, wenn beide Salze zusammen aufgelöst werden und die Auflösung zur Krystallisation verdampft wird. Man erhält

$$(ZnOSO^3 + KOSO^3 + 6\,H^2O) \text{ und } (MgOSO^3 + KOSO^3 + 6\,H^2O)$$

Die Kenntniss der Halhydrate, d. h. derjenigen Salze, welche untereinander keine Doppelsalze zu bilden vermögen, ist von Wichtigkeit bei manchen Zersetzungen. Will man z. B. essigsauren Kalk durch Wechselzersetzung mit Glaubersalz in essigsaures Natron verwandeln, so sollte man der Rechnung nach auf 1 Aequiv. essigsauren Kalk, nur 1 Aequiv. schwefelsaures Natron bedürfen; man bedarf aber doppelt so viel von letzterem, weil der Gyps ein Halhydrat mit Krystallwasser ist, nämlich $CaOSO^3H^2O + H^2O$. Bei Berührung mit schwefelsaurem Natron wird das salinische Wasser ersetzt durch 1 Aequiv. schwefelsaures Natron, es entsteht ein Doppelsalz $(CaOSO^3 + NaOSO^3 + H^2O)$, welches als in Wasser unlöslich niederfällt. Das Erhärten des wasserhaltigen Gypses, wenn er gepülvert mit manchen Salzauflösungen befeuchtet wird, beruht auf derselben Ursache.

Eine vierte Art von Verbindungen geht das Wasser endlich noch mit vielen krystallisirbaren Körpern ein. Viele Körper nämlich, welche aus einer wässrigen Lösung in Krystallen anschiessen, verbinden sich dabei mit einer grösseren oder geringeren Menge desselben; dieses Wasser geht in fester Gestalt in die Zusammensetzung der Krystalle ein und ist zum Bestehen derselben in einer bestimmten Krystallform nothwendig. Man nennt dieses Wasser Krystallwasser (vgl. S. 54).

Man unterscheidet:

§ 133. *Aqua communis* (Regen- oder Flusswasser). Das Regenwasser ist, wenn es reinlich und einige Zeit nach dem Beginnen des Regens aufgefangen worden, das reinste natürlich vorkommende Wasser, und kann für den gewöhnlichen Gebrauch die Stelle des destillirten Wassers vertreten; es enthält bloss minima von Stoffen, welche in der atmosphärischen Luft suspendirt sind, dann atmosphärische Luft selbst, Kohlensäure, Spuren von kohlensaurem und, besonders nach Gewittern, von salpetersaurem Ammoniak. Der Gehalt des Regenwassers an atmosphärischer Luft beträgt gegen $\frac{1}{25}$ dem Volum nach und zwar ist diese Luft reicher an Sauerstoff als die äussere. — Das Flusswasser ist zwar minder rein als Regenwasser, doch bei weitem reiner als gewöhnliches Quellwasser, wenn es an einem Orte geschöpft wird, wo es keinen zufälligen Verunreinigungen ausgesetzt ist. Die im Flusswasser enthaltene atmosphärische Luft ist ebenfalls sauerstoffreicher als die äussere. Regen- und Flusswasser werden im gemeinen Leben weiches Wasser (Aqua dulcis, Eau douce) genannt, zum Gegensatze des Quellwassers, welches als hartes Wasser bezeichnet wird. — Im Allgemeinen muss dieses Wasser mindestens so rein sein, dass sich Seifenspiritus ohne Trübung damit vermischen lässt und Auflösungen von Baryt- und Silbersalzen nur geringe Trübungen darin hervorbringen, Starke Trübung durch Seifenspiritus verräth reichlichen Gehalt an schwefel- oder salpetersauren Kalk- und Talkerdsalzen, besonders aber Gyps; Barytsalz giebt Schwefelsäure und Silbersalz Salzsäure zu erkennen.

§ 134. *Aqua destillata s. pura* (destillrtes Wasser). Man gewinnt das reine Wasser durch Destillation von Regen- und Flusswasser aus reinen metallenen Gefässen mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn, wobei man den zuerst übergehenden Antheil entfernt. Ist man genöthigt, Flusswasser, an bewohnten Orten geschöpft, daher ammoniakreiches, zur Destillation zu verwenden und gleichzeitig auch kupferner Kühlgeräthschaften sich zu bedienen, so ist es gut, etwas Alaun zuzusetzen, gegenfalls kann das Wasser leicht kupferhaltig ausfallen. Destillirtes Wasser enthält bei sorgfältiger Bereitung ausser einer geringen Menge atmosphärischer Luft und Kohlensäure keine anderweitigen Bestandtheile; es darf daher weder durch Baryt- und Silberoxydsalze, noch auch durch oxalsaures und hydrothionsaures Ammoniak, überhaupt durch kein Reagens getrübt werden, ausser durch solche, die von reinem Wasser an und für sich eine Zerlegung erleiden, wie z. B. Wismuthlösung, Spiessglanzbutter; Bleiessig erzeugt zwar auch in reinem Wasser eine Trübung, diese rührt aber meistens von Kohlensäure her, welche in jedem Wasser vorhanden ist, das eine Zeit lang mit der Luft in Berührung gestanden. Nicht selten enthält aber das destillirte Wasser organische Substanzen aufgelöst, was von unsauberen Destillirgefässen herrührt; solches Wasser wird nach einiger Zeit trübe, setzt gelatinöse Flocken ab und erhält endlich einen fauligen Geruch; mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber vermischt, wird es zwar bei Abwesenheit von salzsauren Salzen nicht getrübt, nimmt aber am Lichte bald eine röthlich-violette Farbe an und setzt endlich braune Flocken ab. Man kann daher mittelst salpetersauren Silbers auch die geringste Spur organischer Substanzen im Wasser entdecken. Ammoniakhaltiges destillirtes Wasser bringt in Brechweinsteinlösung eine weisse Trübung hervor.

§ 135. *Aqua fontana* (Quell- oder Brunnenwasser). Das Quellwasser ist zwar ärmer an atmosphärischer Luft als Regen- und Flusswasser, dagegen reicher an Kohlensäure, verdankt letzterer seinen erfrischenden Geschmack und enthält ausserdem durch dieselbe mehre, sonst in reinem Wasser unlösliche Stoffe aufgelöst, nämlich kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde, hin und wieder auch kohlensaures Eisen- und Manganoxydul, welche beim Erwärmen, wo die Kohlensäure entweicht, sich abscheiden und in den Siedgefässen Incrustationen erzeugen. Ausserdem enthält das Quellwasser noch schwefelsauren Kalk (Gyps), oft auch schwefelsaure Magnesia und Kochsalze, und, besonders in Städten, salpetersaure Salze und Ammoniaksalze, vorzüglich kohlensaures Ammoniak. Endlich fehlen im Quellwasser selten aufgelöste organische Substanzen, welche die Möglichkeit bedingen, dass es faulen und Schwefelwasserstoff, in Folge einer dadurch bewirkten Desoxydation der schwefelsauren Salze, enwickeln kann.

Das Quellwasser zersetzt in Folge seines Gehaltes an erdigen Salzen, die Seife, ist zum Waschen, Kochen von Speisen untauglich, wird durch Kalkwasser, Silber- und Quecksilberoxydulsalze getrübt, ebenso auch durch kleesaure und kohlensaure Alkalien mehr oder weniger reichlich gefällt. — Es kann übrigens auch Quellwasser von besonderer Reinheit vorkommen, besonders sind in dieser Beziehung im All-

gemeinen die aus dem Gneis- und Glimmerschiefergebirge hervorkommenden Quellen ausgezeichnet, denn sie enthalten häufig ausser Spuren von Kochsalz und etwas Kohlensäure keine sonstigen fixen Bestandtheile.

Die Tauglichkeit eines Quell- und Brunnenwassers zum Trinken ergiebt sich am deutlichsten aus der Abwesenheit allen Geruches und durch den Geschmack, welcher rein erfrischend sein muss; jeder andere salzige oder metallische Nebengeschmack verräth das Vorherrschen des einen oder des anderen mineralischen Nebenbestandtheils, so wie andererseits ein dumpfiger oder fauliger Geruch und Geschmack das Aufgelöstsein organischer Entmischungsproducte zu erkennen giebt. Dass ein gutes Trinkwasser ungefärbt und krystallhell sein muss, versteht sich von selbst, auch darf es diese Klarheit durch Stehen an der Luft nicht verlieren. Dagegen setzen sich an die innere Wand des Gefässes, worin man es frei stehen lässt, besonders in der Wärme, eine Menge kleiner Bläschen von Kohlensäuregas an, und das Wasser verliert in dem Maasse seinen erfrischenden Geschmack. Unter den Reagentien wirken Kalkwasser, in Folge vorhandener Kohlensäure, Baryt-, Silber- und Bleisolution in Folge vorhandener schwefel- und salzsaurer Salze mehr oder weniger ein; je schwächer neben einem reinen Geruch und Geschmack diese Reactionen sind, desto reiner ist das Wasser. — Bezüglich der näheren quantitativen Untersuchnng ist im 2. Theile das Erforderliche mitgetheilt. —

§ 136. *Aqua maris.* (Meer- oder Seewasser). Das Meerwasser enthält viele Salze und organische Stoffe aufgelöst, ist besonders reich an Kohlensäure, schmeckt widerlich salzig, bitter, erregt beim Genuss leicht Uebelkeiten und Erbrechen; der Gehalt an trocknen Salzen ist nicht überall gleich und variirt zwischen 2 und 4 Procent, wovon Kochsalz immer die grösste Hälfte ausmacht; auch in Bezug auf die relative Quantität der Bestandtheile finden merkwürdige Abweichungen statt, welche in der Verschiedenheit des Meerbodens, so wie auch in der verschiedenen Quantität des zuströmenden süssen Wassers ihren Grund haben.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der vorwaltenden salzigen Bestandtheile des Meerwassers an verschiedenen Orten an:

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen.	Ostsee bei Dobberan nach Link.	Im engl. Canal bei Brigthon hnac Schweizer.	Nordsee nach Marcet		Mittelländisches Meer.	
			Cuxhaven.	Norderney.	nach Vogel.	nachLaurent.
Chlornatrium	11, 40.	27, 06.	20, 96.	22, 25,	25, 10.	27, 22.
Chlormagnesium	4, 80.	3, 66.	7, 55.	8, 16.	5, 25.	6, 14.
Schwefels. Natron			0, 26.	0, 17.		
Schwfls. Magnesia	0, 08.	2, 30.	1, 36.		6, 25.	7, 02.
Schwfls. Kalkerde	0, 52.	1, 40.	0, 78.	1, 04.	0, 15.	0, 15.
Salzsaure Kalkerde	—	—	0, 19.	—	—	—
Kohlens. Magnesia	—	—	—	—	0, 15.	0, 19.
Kohlens. Kalkerde	—	0, 03.	—	—	—	0, 01.

Ausserdem fehlen im Meerwasser niemals aufgelöste organische Substanzen, Spuren von Kali- und Ammoniaksalzen, Jod- und Bromalkalimetallen. Der Kohlensäuregehalt beträgt durchschnittlich 6 Proc. dem Volum nach.

§ 137. *Aqua mineralis* (Mineralwasser). Brunnen- oder Quellwasser, dessen Gehalt an fremden Bestandtheilen im Allgemeinen so bedeutend ist, dass die Geruchs- und Geschmacksorgane davon afficirt werden, wird Mineralwasser genannt. Man findet in den Mineralwässern viele Bestandtheile, jedoch sind nie alle gleichzeitig vorhanden und die vorhandenen zeigen sehr abweichende quantitative Beziehungen, so dass Bestandtheile, welche in dem einen vorherrschen, in dem anderen nur untergeordnet vorkommen und umgekehrt. In Bezug auf die vorherrschenden therapeutisch-wirksamen chemischen Bestandtheile werden die Mineralwässer im allgemeinen folgendermaassen unterschieden.

a. Kohlensaure Mineralwässer oder Säuerlinge, welche eine bedeutende Menge freier Kohlensäure aufgelöst enthalten, so dass sie sowohl durch Geschmack und Geruch als auch an der Entwicklung von Gasblasen beim Ausgiessen aus einem Gefässe in das andere erkannt werden kann. Man unterscheidet alkalische Säuerlinge, in denen neben freier Kohlensäure noch kohlensaures Natron vorwaltender Bestandtheil ist (Geilnau, Fachingen, Ems, Salzbrunn, Reinerz); muriatische Säuerlinge mit Kochsalz als zweitem vorherrschenden Bestandtheil (Kissingen, Roisdorf, Selters); salinische Säuerlinge mit Glaubersalz als zweitem vorherrschenden Bestandtheil (Eger); alkalisch-muriatische Säurelinge mit bedeutendem Gehalt an kohlensaurem und salzsaurem Alkali (Ems); alkalisch-muriatisch-salinische Säuerlinge mit bedeutendem Gehalt an kohlensaurem, salzsaurem und schwefelsaurem Natron (Eger, Karlsbad); eisenhaltige Säuerlinge mit bedeutendem Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul (Pyrmont, Cudowa, Langenau, Altwasser, Flinsberg).

b. Alkalische Mineralquellen mit bedeutendem Gehalt an kohlensaurem Natron, es gehören dahin alle, welche im vorhergehenden als alkalische Säuerlinge bezeichnet wurden, und es lassen sich dieselben natürlicherweise ebenfalls in muriatisch-alkalische, salinisch-alkalische, und muriatisch-salinisch-alkalische unterscheiden, jenachdem ausser dem kohlensauren Alkali, noch salzsaures oder schwefelsaures oder beide zugleich in nicht ganz geringer Menge vorhanden sind. Die alkalischen Mineralquellen sind frei von salzsauren und schwefelsauren Erdsalzen; sie färben gelbes Curcumapapier stark braun, besonders nach dem Aufkochen.

c. Muriatische Mineralwässer mit bedeutendem Gehalt an Kochsalz, wie z. B. alle, welche im Vorhergehenden als alkalisch-muriatische und als muriatisch-salinische Säuerlinge bezeichnet wurden. Sie werden auch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung in reichlichen käsigen Flocken niedergeschlagen. Wenn der Kochsalzgehalt bei weitem alle übrigen Bestandtheile überwiegt und so bedeutend ist, dass die Quelle zur Gewinnung von Kochsalz benutzt werden kann, so nennt man sie Soolquelle (Halle, Schönebeck, Kösen).

d. Salinische Mineralwässer mit bedeutendem Gehalt an Glauber-

salz; man bezeichnet dann wieder speciell, je nach dem zweiten und dritten vorherrschenden Bestandtheile, alkalisch-salinische (Marienbader Carolinenquelle), muriatisch-salinische (Eger), und alkalisch-muriatisch-salinische Mineralwässer (Marienbader Kreuz- und Ferdinands-Brunnen). Die salinischen Mineralwässer sind leicht daran erkenntlich, dass sie nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersauren Baryt eine reichliche weisse Fällung erleiden.

e. Bitterwässer oder Mineralwässer mit bedeutendem Gehalt an Bittererdsalzen, nämlich schwefelsaurer und salzsaurer Magnesia (Püllna, Sedlitz, Saidschütz); salinische Bitterwässer nennt man solche, die gleichzeitig viel Glaubersalz enthalten (Püllna, Saidschütz). — Die Bitterwässer werden daran erkannt, dass sie, nach der Ausfällung mit kohlensaurem Ammoniak und Abfiltriren des kohlensauren Kalks beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron eine abermalige reichliche Fällung erleiden.

f. Stahlwässer oder Mineralwässer, deren Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul nicht allein durch den Geschmack wahrgenommen werden kann, sondern auch einen bedeutenden Antheil an der Heilwirkung nimmt. Es gehören dahin alle mit dem Namen eisenhaltige Säuerlinge bezeichneten Heilquellen. — Die Stahlwässer werden daran erkannt, dass sie, frisch geschöpft, beim Zumischen einiger Tropfen Galläpfeltinctur mehr oder weniger röthlich oder bläulich-violett und durch einige Tropfen aufgelöstes Kaliumeisencyanür bläulich gefärbt werden, dass aber diese Reactionen nicht mehr eintreten, wenn das Wasser eine Zeitlang mit der Luft in Berührung gestanden oder vor der Prüfung aufgekocht worden ist. Dieses Nichterscheinen der Reactionen kommt daher, dass das Eisenoxydul durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd überführt wird, welches durch die Kohlensäure nicht ferner in Auflösung erhalten werden kann.

g. Vitriolwässer oder Mineralwässer, welche eine durch den Geschmack wahrnehmbare Menge Eisen an fixen Mineralsäuren (Schwefel- oder Salzsäure) gebunden enthalten. Die Vitriolwässer unterscheiden sich dadurch von den Stahlwässern, dass sie auch nach dem Aufkochen eisenhaft schmecken und durch Zusatz von Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür die oben bemerkten Reactionen erleiden.

h. Schwefelwässer oder Mineralwässer, welche eine durch den Geruch und Geschmack deutlich wahrnehmbare Menge Schwefelwasserstoff, theils frei, theils gebunden (an Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium) enthalten. Je nach den anderweitigen vorherrschenden Bestandtheilen unterscheidet man speciell alkalisch-muriatische (Aachen, Burtscheid), alkalisch-salinische (Warmbrunn) und reinsalinische Schwefelwässer (Baden bei Wien, Landek, Eilsen). — Die Schwefelwässer werden leicht durch den Geruch und an der dunklen Färbung beim Eintröpfeln von etwas Bleizuckerlösung erkannt.

Im zweiten Theile ist eine Anleitung zur qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung des Quell- und Mineralwassers mitgetheilt und ausserdem noch eine tabellarische Uebersicht der wesentlichen Bestandtheile der berühmtesten deutschen und in specie der schlesischen Mineralwässer und eine Anleitung zur künstlichen Mischung derselben beigegeben.

AQUA AMYGDALARUM AMARARUM CONCENTRATA.

Synonyme. Hydrolatum Amygdalarum amararum. *Eau destillée d'Amandes amères.* Concentrirtes Bittermandelwasser.

§ 138. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses Heilmittel wird nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe durch Destillation einer Mischung aus Weingeist und Wasser über zerstossenen bitteren Mandeln, welche man mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt in einem gut bedeckten Gefässe 24 Stunden hat maceriren lassen, bereitet. Die Mandeln können vorher durch kaltes Pressen vom grössten Theile des fetten Oeles befreit werden, auch ist es zweckmässiger den Weingeist in dem Recipienten vorzuschlagen, anstatt ihn gleichzeitig in das Destillations-Gefäss zu thun; nicht minder ist es anzurathen, um jeden Verlust an Cyanwasserstoff möglichst zu vermeiden, das Kühlrohr am äussersten Ende durch ein knieförmig gebogenes und mit einem durchbohrten Korke eingepasstes Glasrohr zu verlängern, und dieses in den vorgeschlagenen Weingeist eintauchen zu lassen, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ des zu bekommenden Destillats überdestillirt ist, worauf man den Recipienten tiefer stellt. — Das Präparat erscheint als eine mehr oder weniger milchigtrübe oder auch, nach längerem Aufbewahren, vollkommen klare, neutrale Flüssigkeit, besitzt starken Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln und ist als eine Auflösung von ätherischem Bittermandelöl (vgl. u.) in weingeisthaltigem Wasser zu betrachten; es enthält im Durchschnitte, bei guten Mandeln und aufmerksamer Bereitung 1,20 Procent ätherisches Oel oder 0,175 Procent Blausäure oder 1 Unze desselben ist rücksichtlich des Blausäuregehaltes gleich 32 Gran officineller Blausäure der Pharmacopoe von 2,5 Proc. reinem Blausäuregehalt, und verhält sich demnach in dieser Beziehung zu letzterer = 15 : 1, d. h. 15 Theile Bittermandelwasser sind rücksichtlich des Blausäuregehalts gleich einem Theile offficineller Blausäure. Die meisten Pharmacopöen kommen bezüglich der Verhältnisse wohl mit der preussischen überein, doch weichen andere auch bedeutend davon ab, so die sächsische, welche die 3fache Menge Wasser abziehen lässt, dann die pariser, nach welcher das Verhältniss der Mandeln zum Destillate = 1,25 : 1 ist. — Mehre Pharmacopoën, die österreichische, hannöverische, sächsische und holsteinische schreiben ausser der Aqua Amygdalarum amar. concentrata auch noch eine Aq. Amygd. am. diluta vor. Die sächsische Pharmacopoe lässt sie durch Mischuug vom 1 Theil des concentrirten Wassers mit 31 Theilen destillirtem Wasser mischen; die österreichische und holsteinische lassen die Aqua diluta besonders bereiten in dem Verhältnisse von 32 Destillat auf 1 bittere Mandeln.

§ 139. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Bittermandelwasser am Geruche; die Gegenwart der Blausäure darin giebt sich durch die Bildung von Berlinerblau kund, wenn man das Wasser zuerst durch einige Tropfen Aetzkaliflüssigkeit alkalisch macht, sodann Eisenoxydullösung (Liq. Ferri muriatici oxydulati) und endlich, nachdem alles wohl umgeschüttelt, Salzsäure in geringem Uebermaasse zusetzt. Aus der Menge des Berlinerblau's den Blausäuregehalt zu bestimmen, ist indess aus den in § 32. angeführten Gründen nicht wohl thunlich. Man verfährt zu diesem Behufe am zweckmässigsten folgendermaassen:

Man wiegt genau 1000 Grane von dem zu prüfenden Wasser ab, setzt dazu 60 Gran Aetzammoniakflüssigkeit, schüttelt das Ganze wohl um, wiegt dann noch 250 Gran von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, worin auf $93\frac{1}{2}$ Theil Wasser $6\frac{1}{2}$ Theile geschmolzenes Salz enthalten sind, schüttelt abermals und versetzt endlich mit soviel reiner Salpetersäure, bis diese schwach vorwaltet. Man trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage (Cyansilber) durch Filtriren, versetzt das klare Filtrat tropfenweise unter jedesmaligem Umschütteln so lange mit reiner Kochsalzauflösung, welche aus $97\frac{3}{4}$ Theilen reinem Wasser und $2\frac{1}{4}$ Theilen geglühtem reinen Kochsalz besteht, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, bestimmt endlich, wie viel davon zu dem Versuche verbraucht worden und zieht das gefundene Gewicht von dem der Silberauflösung ab. — Gesetzt also, die verbrauchte Menge der Kochsalzauflösung betrüge 77 Grane, so sind 173 Grane, Silberauflösung in Rechnung zu bringen, und es folgt hieraus, dass das geprüfte Wasser in 1000 Granen 1,73 Grane, also 0,173 Procent Blausäure enthält, was im Durchschnitte der Gehalt eines nach Vorschrift der preussischen Pharmacopoë bereiteten Wassers ist. 100 Grane Silberlösung sind nämlich gleich 1 Grane Blausäure.

Zieht man vor, den Blausäuregehalt aus dem Gewichte des Cyansilbers zu bestimmen, so muss man letzteres nach der Ausfällung durch Salpetersäure sammeln, aussüssen, wohl austrocknen und wägen. Das Gewicht desselben giebt durch Division mit 4,91 als Quotient die entsprechende Menge Blausäure. — Man kann auch das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Porzellantiegel allmälig bis zum Glühen erhitzen, wodurch das Cyansilber zu metallischem Silber reducirt wird; der Tiegel wird hierauf gewogen und man erhält durch Division des Uebergewichtes mit 3,95 ebenfalls die entsprechende Menge Blausäure (vgl. § 32.).

§ 140. *Chemische Beschaffenheit der bitteren Mandeln.* Es ist lange zweifelhaft gewesen, ob sowohl das ätherische Oel als auch die Blausäure schon fertig gebildet in den bitteren Mandeln enthalten sind, oder ob beide erst durch chemische Einwirkung des Wassers auf die zerstossenen bitteren Mandeln erzeugt werden. Durch die neuesten Versuche von *Liebig* und *Wöhler* ist aber dieser fragliche Gegenstand ins Reine gebracht worden, und es geht aus diesen Versuchen mit Bestimmtheit hervor, dass die bittern Mandeln weder ätherisches Oel noch Blausäure fertig gebildet enthalten, sondern dass diese beiden Substanzen Produkte sind von unter Mitwirkung des Wassers stattfindender Wechselwirkung zwischen zwei, bis dahin weniger beachteten Bestandtheilen der bittern Mandeln, nämlich dem Amygdalin und dem Emulsin oder dem in den bitteren und süssen Mandeln enthaltenen eigenthümlichen vegetabilischen Eiweisstoffe.

a. Amygdalin Das Amygdalin, welches vor einigen Jahren von den französischen Chemikern *Robiquet* und *Boutron-Charlard* entdeckt worden, fehlt in den süssen Mandeln, ist in den bitteren ungefähr zu $3\frac{1}{2}$ Procent enthalten, und wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen. Die weingeistigen Abkochungen werden heiss colirt, in den Destillationsapparat zurückgegeben, der Weingeist bis auf die Hälfte oder $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rückstand in eine verschliessbare Flasche gegossen, nach dem Erkalten mit seinem gleichen Volum Aether gemischt, und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Man giesst die ätherisch-geistige Flüssigkeit von dem abgelagerten Amygdalin ab, sammelt dieses auf einem Seihetuche, presst es aus und

reiniget es durch nochmaliges Auflösen in siedendem alkoholisirten Weingeist und Krystallisiren. — In reinem Zustande erscheint das Amygdalin in Gestalt von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, oder kurzen Nadeln, oder auch als wasserhaltige durchsichtige feste Prismen, je nachdem es aus der geistigen oder der wässrigen Lösung auskrystallisirt ist. Es ist in Wasser und heissem Weingeist leicht löslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Im wasserleeren Zustand enthält es in 100 Theilen 3,069 Stickstoff, 5,820 Wasserstoff, 52,976 Kohlenstoff und 38,135 Sauerstoff ($= C^{40}H^{54}N^{2}O^{22}$); aus Weingeist auskrystallisirt enthält es 4 MG. Wasser; das aus der wässrigen Lösung auskrystallisirte enthält 6 MG. oder $10\frac{1}{2}$ Proc. Die wässrige Lösung des Amygdalins ist neutral, geruchlos, von schwach-bittermandelartigem Geschmack, und liefert bei der Destillation ein geruchloses wässriges Destillat; bringt man aber dasselbe mit einer Emulsion von süssen Mandeln zusammen, so entwickelt sich alsbald der Geruch nach Blausäure, und die Mischung giebt bei der Destillation blausäurehaltiges Bittermandelöl, wie wenn man eine Emulsion von bitteren Mandeln der Destillation unterworfen hätte. Dagegen liefert die mit Alkohol heiss ausgezogene und dann mit Wasser zerrührte Bittermandelkleie, wenn sie nun entweder für sich allein oder in Berührung mit dem alkoholigen Auszuge destillirt wird, weder Blausäure noch ätherisches Oel, weil das Emulsin durch die Behandlung mit dem heissen Alkohol coagulirt, daher in Wasser unlöslich gemacht worden ist, und dadurch die Fähigkeit verloren hat, zersetzend auf das Amygdalin einzuwirken. Aus gleicher Ursache erhält man auch nur ein schwaches Produkt, wenn die zerstossenen Mandeln ohne vorhergehende Maceration sogleich mit dem Wasser der Destillation unterworfen werden. Auch die Menge des Wassers, womit die Mandelkleie vor der Destillation digerirt worden, ist von Einfluss, denn reicht dasselbe nicht hin, das entstehende Oel aufzulösen, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzersetzt. — 100 Gran Amygdalin geben unter den angemessenen Verhältnissen 47 Grane Bittermandelöl, worin 5,9 Gr. reine Blausäure enthalten sind. Gleichzeitig entsteht auch Zucker und eine nicht flüchtige Säure, welche beide in dem Destillationsrückstande verbleiben *).

Auf diese Erfahrung gestützt und in Betracht der Schwierigkeiten welche sich der Darstellung eines Bittermandelwassers von constanter

*) Ausser dieser Art von Zersetzung, welche in pharmakologischer Beziehung allerdings die merkwürdigste ist, erleidet das Amygdalin unter dem Einflusse anderweitiger, kräftiger chemischer Agentien noch mehrere andere, die in chemischer Hinsicht nicht minder interessant sind. So zerfällt es bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure in Ammoniak, Benzoylwasserstoff (vgl. u.), Benzoylsäure, Ameisensäure und Kohlensäure; mit übermangansaurem Kali zerfällt es in cyansaures und benzoësaures Kali, mit ätzenden Alkalien wird es zerlegt in Ammoniak und eine eigenthümliche Säure, von den Entdeckern, *Liebig* und *Wöhler*, Amygdalinsäure genannt. Das Amygdalin ist übrigens auch in den Nucleis Persicorum, Cerasorum, Prunorum, Lauro-Cerasi und wahrscheinlich aller zu den Gattungen Prunus und Cerasus gehörenden Gewächse enthalten.

Zusammensetzung entgegenstellen *), haben die Herren *Liebig* und *Wöhler* die arzneiliche Anwendung des Amygdalins als Ersatzmittel des Bittermandelwassers in nachstehender Form in Vorschlag gebracht: *R. Amygdalarum dulcium* ℥ij *f. l. a. Emulsio, in colaturae* ℥j *solve Amygdalini puri* xvij. Diese Mischung entspricht rücksichtlich des Gehaltes an Blausäure nahe 40 Gr. officineller Blausäure der preussischen Pharmacopöe, und ist rücksichtlich des Gehaltes an blausäurehaltigem ätherischen Oele 10 Drachmen gut bereiteten Bittermandelwassers von 0,17 Proc. Blausäuregehalt gleichzusetzen. In Verbindung mit Mandelsyrup (*Syrupus emulsivus*) würde das Amygdalin demselben Zwecke entsprechen und 1 Gr. desselben in dieser Verbindung 35 Grane Bittermandelwasser vertreten. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, dass die Umwandlung des Amygdalins in ätherisches Oel nur allmälig vor sich geht, dass also die Mischung keine constant gleiche Wirksamkeit darbieten kann.

b. Emulsin. Mit diesem Namen haben *Liebig* und *Wöhler* die Substanz bezeichnet, woraus zum grossen Theile das Weisse der süssen, so wie der bittern Mandeln besteht, und welche in hohem Grade ausgezeichnet ist durch die eigenthümliche Zersetzung, die sie bei Gegenwart von Wasser und Amygdalin selbst erleidet und auf Amygdalin hervorbringt. Man erhält diese Substanz isolirt, wenn man einer Emulsion von süssen Mandeln mittelst Aethers alles fette Oel entzieht, und die also erhaltene klare dickliche Flüssigkeit nach Entfernung der ätherisch-öligen Auflösung mit Alkohol vermischt. Das Emulsin wird in Gestallt eines dicken weissen Niederschlages abgeschieden, welcher zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, mit kaustischen Alkalien gekocht, reichlich Ammoniak entwickelt, demnach sehr viel Stickstoff enthält. — *Robiquet* hat die wirkende Substanz des Emulsins noch reiner, d. h. noch freier von ausserwesentlichen Beimengungen darzustellen gesucht, und zwar auf folgende Weise. Durch Pressen von allem fetten Oel möglichst befreite süsse Mandeln werden in ihrem doppelten Gewicht Wasser vertheilt und nach zweckmässiger Maceration einem steigenden Drucke in einer Presse unterworfen. Man filtirt die erhaltene Flüssigkeit, setzt Essigsäure zu, bis sich ein dicker weisser Niederschlag von sogenanntem vegetabilischem Eiweis bildet, vermischt sie sodann mit essigsaurem Bleioxyd zur Abscheidung des Gummis, und erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, worin freie Essigsäure, essigsaures Bleioxyd, Zucker und die gesuchte wirksame Materie, welche *Robiquet* mit dem Namen Synaptas bezeichnet, enthalten sind; durch Schwefelwasserstoffgas ent-

---

*) Die Schwierigkeiten werden dadurch bedingt, dass die bittern Mandeln nicht selten mit süssen vermischt vorkommen, dass nicht alle Apotheker sich in Besitz der Apparate befinden, welche zur Bereitung eines tadellosen Bittermandelwassers erforderlich sind, und endlich dass auch das beste Präparat bei längerer Aufbewahrung immer mehr an Güte verliert. Um diesen Uebelständen auszuweichen, habe ich schon vor mehreren Jahren vorgeschlagen, das Bittermandelwasser ex tempore durch Auflösen von 1 Theil ätherischem Oel in einer Mischung aus 10 Theilen Alkohol und 70 Th. Wasser zu bereiten, wobei freilich die Anwendung von ächtem und richtig bereitetem Oele vorausgesetzt ist, aber nicht von solchem, wie es mehrentheils im Handel vorkommt.

fernt man das Bleioxyd, und schlägt sodann durch Weingeist das Synaptas nieder, Zucker und Essigsäure bleiben aufgelöst. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Es stellt nach dem Trocknen eine gelblich weisse, hornartige, harte, brüchige, undurchsichtige, poröse Masse dar, sehr löslich in kaltem Wasser, die wässerige Lösung zersetzt sich sehr bald von selbst, sie wird trübe, es bildet sich darin ein weisser Niederschlag und sie nimmt einen Fäulnissgeruch an. In der frischen Auflösung bewirkt Jod eine intensiv-rosenrothe Färbung, ohne Niederschlag. 1 Th. Synaptas reicht hin um die eben beschriebene Umwandlung von 10 Th. in 500 Th. Wasser gelöstem Amygdalin zu veranlassen. Werden nach 24 Stunden von dieser Mischung 300 Theile mit Beobachtung der Eingangs angegebenen Vorsichtsmaasregeln destillirt, so muss stets ein tadelloses Bittermandelwasser von constanter Zusammensetzung gewonnen werden können. — Uebrigens hat *Robiquet* noch die interessante Beobachtung gemacht, dass Amygdalin mit Hefe und Zucker in Berührung allmälig, obwohl langsam, ohne Zuthun von Synaptas eine reichliche Menge Blausäure entwickelt. (M. vgl. die im § 533 Anm. 2. mitgetheilte *Liebig*'sche Erklärung des Gährungsprocesses).

c. Aetherisches Bittermandelöl. Das ätherische Bittermandelöl (*Oleum Amygdalarum amararum aethereum*), welches der wesentliche wirksame Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, gehört an und für sich ebenfalls zu den officinellen Arzneimitteln, und ist auch in chemischer Beziehung ein sehr merkwürdiger Körper, dessen nähere Erforschung wir den Herren *Liebig* und *Wöhler* verdanken. So wie man es durch Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhält (die Destillation selbst wird genau so wie die des Bittermandelwassers ausgeführt, nur dass man anstatt Weingeist etwas reines Wasser vorschlägt, das vom Oel abgegossene Wasser wird mit Kochsalz gesättigt und von Neuem destillirt, wodurch man eine neue Portion Oel gewinnt), stellt es ein farbloses oder wenig gelblich gefärbtes Oel dar von sehr starkem Geruche und Geschmack nach bitteren Mandeln, in Wasser untersinkend, und in 200 Theilen desselben zu einer klaren Flüssigkeit löslich, ein Zusatz von Weingeist oder auch längere Digestion in gellinder Wärme vermehren jedoch die Löslichkeit bedeutend. Es enthält, wenn es mit Sorgfalt bereitet ist, zwischen 11 und 12 Proc. Blausäure, welches demselben entweder durch eine fractionirte Destillation (in sofern nämlich die Blausäure vorzugsweise mit den zuerst überdestillirenden Portionen übergeht, so dass das zuletzt übergehende Oel blausäurefrei ist), oder durch Rectification über basische Oxyde entzogen werden kann, ohne dass darum der Geruch eine merkliche Veränderung erleidet, doch wirkt es dann nicht mehr giftig. Das ätherische Mandelöl wird in grosser Menge in der Parfümerie angewandt, und kommt zu diesem Behufe zu niedrigen Preisen im Handel vor. Dieses Oel sollte aber billiger Weise nicht als Arzneimittel angewandt werden, da dessen Blausäuregehalt sehr schwankend ist, und oft kaum 3 Proc. beträgt, was daher kommt, dass dieser Bestandtheil bei der Anwendung des Oels als Parfüm ohne Einfluss, vielmehr nachtheilig ist, daher auch bei dessen Bereitung absichtlich wenig Rücksicht dar-

auf genommen wird, einen Verlust daran zu vermeiden, da überdem der Blausäuregehalt dadurch, dass er die Auflöslichkeit des Oeles in Wasser vermehrt, die Ausbeute an Oel nothwendigerweise verringern muss. Zuweilen ist auch das ätherische Mandelöl des Handels nur ätherisches Pfirsichkernöl, welches erfahrungsmässig viel ärmer an Blausäure ist, als das wahre Mandelöl. — Man erforscht den Blausäuregehalt des Mandelöls quantitativ, indem man 20 Gr. davon in 1000 Gr. einer Mischung aus gleichviel Alkohol und Wasser auflöst, und damit wie in § 139 angegeben verfährt.

§ 141. *Benzoylwasserstoff.* Das durch Rectification über basische Oxyde (am besten ein Gemenge von gelöschtem Kalk und Eisenchlorür mit etwas Wasser zum dünnen Brei angerührt) oder auch blos durch eine fractionirte Destillation vom Blausäuregehalt befreite Oel bildet eine farblose, durchsichtige, dünnflüssige Flüssigkeit von starkem, dem des rohen Oels ähnlichen eigenthümlichen Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gew., Siedepunkt = 184° C (das rohe Oel siedet bei 160°); es ist wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Es ist in 100 Theilen dem Versuche nach aus 79,436 Kohlenstoff 5,756 Wasserstoff und 14,808 Sauerstoff zusammengesetzt; nach seinem chemischen Verhalten zu schliessen, entspricht sein MG. den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}H^{12}O^2$. An der Luft absorbirt es 2 MG. Sauerstoff, und verwandelt sich in Benzoësäurehydrat = $H^2O + C^{14}H^{10}O^3$; mit Kalihydrat erhitzt, wird es unter Entwickelung von 2 MG. Wasserstoffgas zu benzoësaures Kali, nämlich $KOHO^2 + C^{14}H^{12}O^2 = KOC^{14}H^{10}O^3 + 2H^2$; mit einer weingeistigen Aetzkalilösung zusammen gebracht, erstarrt es nach einiger Zeit zu benzoësaurem Kali, was sich abscheidet, während der Weingeist eine ölähnliche, nicht untersuchte Materie enthält; der Einwirkung von wasserleerem Chlor und Brom ausgesetzt, werden auf 1 MG. des Oeles 2 MG. der letztern aufgenommen, die Hälfte davon in Chlor- und Bromwasserstoff verwandelt, während die andere Hälfte an die Stelle des abgeschiedenen Wasserstoffs mit dem Oele sich vereinigt, nämlich $C^{14}H^{12}O^2 + 2Cl^2 = Cl^2H^2 + C^{14}H^{10}O^2Cl^2$ u. s. w. Die also gebildete Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung ist starr und krystallinisch. Durch Destillation der Chlorverbindung mit Jodkalium entsteht Chlorkalium und eine entsprechende Jodverbindung; in ähnlicher Weise entstehen mit Schwefelblei und Cyanquecksilber entsprechende Schwefel- und Cyanverbindungen. Diese Verhältnisse zusammengenommen haben Veranlassung gegeben, das blausäurefreie Bittermandelöl als eine binäre Zusammensetzung zu betrachten und zwar als das Hydrür eines dreifach zusammengesetzten Radicals, entsprechend der Formel $C^{14}H^{10}O^2 + H^2$, dessen abgesonderter Wasserstoff willkürlich durch Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Cyan ersetzt werden kann. Dieses Radical, dessen Isolirung bis jetzt noch nicht geglückt ist, hat den Namen Benzoyl (Bz = $C^{14}H^{10}O^2$) erhalten, und das Bittermandelöl wäre demnach Benzoylwasserstoff; die Sauerstoffverbindung (= Bz O) ist die längst bekannte Benzoësäure, welcher nun, der eben entwickelten Theorie gemäss, der Name Benzoylsäure zukommen müsste. Die Verbindungen, welche entstehen, wenn der abgesonderte Wasserstoff durch 1 Aequiv. Chlor, Jod, Brom, Cyan oder Schwefel ersetzt wird, sind Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan- und Schwefelbenzoyl; in Berührung mit wässerigen Alkalien werden diese Verbindungen zersetzt einerseits in benzoësaures Kali, anderseits in Chlor-, Jodmetall u. s. w. In Weingeist sind sie meistens ohne Veränderung löslich, nur das Chlorbenzoyl zerfällt damit in Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyloxyd (Benzoeäther), nämlich

$BzCl^2 + C^4H^{12}O^2 = Cl^2H^2 + (C^4H^{10}O + BzO)$. Mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht, zerfällt das Chlorbenzoyl in Chlorammonium und Benzamid, nämlich $BzCl^2 + 2N^2H^6 = N^2H^8Cl^2 + BzN^2H^4$, einen Körper, welcher besonders durch die interessante Erscheinung von Dimorphie, die er darbietet, merkwürdig ist. Lässt man nämlich die heisse concentrirte wässerige Lösung desselben langsam erkalten; so gesteht das Ganze zu einer Zusammenhäufung von feinen haarförmigen Nadeln, welche sich allmälig von selbst in grosse regelmässige blättrige Krystalle umwandeln. — Wird rohes, d. h. blausäurehaltiges Bittermandelöl in Wasser gelöst, oder, anstatt dessen, weingeistfreies Bittermandelwasser unter Zusatz von Salzsäure bei gelinder Wärme abgedampft, so veranlasst die Salzsäure das Zerfallen der Blausäure in Ammoniak, welches mit der Salzsäure sich zu Chlorammonium verbindet, und in Ameisensäure, welche im Bildungsmomente den Benzoylwasserstoff assimilirt, ohne aber die neutralisirende Fähigkeit zu verlieren. Wird daher der Rückstand von der Verdunstung mit Aether behandelt, so bleibt Chlorammonium zurück, und nimmt die neue Säure $(C^2H^2O^3 + C^{14}H^{12}O^2)$ auf, welche den Namen Mandelsäure erhalten hat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt sie in Form einer undeutlich krystallinischen Masse zurück. Durch Einwirkung solcher Agentien, welche die Ameisensäure zersetzen, kann der Benzoylwasserstoff wieder abgeschieden werden.

Ausser aus dem Amygdalin kann der Benzoylwasserstoff künstlich noch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure in der Wärme erzeugt werden. Die Zimmtsäure ist eine der Benzoësäure sehr ähnliche Säure, welche sich bildet, wenn Zimmtöl lange Zeit hindurch der Luft ausgesetzt bleibt. Sie ist die Ursache der sauren Reaction des Zimmtwassers. Dieselbe Säure entsteht ebenfalls bei der Behandlung des Perubalsamöls (Cinnamnin) mit sehr concentrirter Kalilauge in der Wärme. Das Oel wird zersetzt in Zimmtsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Peruvin, einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Auflösen der Masse in Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Im lebenden Thierkörper geht die Zimmtsäure in Hippursäure über, worin sich Benzoësäure unter gleichen Umständen ebenfalls verwandelt.

Das zweckmässigste Mittel, um zu erkennen, ob eine Substanz Benzoësäure oder Zimmtsäure sei, ist nach *Erdmann* und *Marchand* die nach der Methode von *Fritsche* gewonnene Chromsäure (§ 245). In der Kälte findet zwischen beiden Körpern keine Einwirkung statt, so wie aber das Gemenge gekocht wird, entwickelt sich bei Gegenwart von Zimmtsäure sogleich durch den Geruch erkennbarer Benzoylwasserstoff, welcher durch Benzoësäure auf diesem Wege niemals erzeugt wird.

AQUA LAURO-CERASI.

Synonyme. Hydrolatum foliorum Lauro-Cerasi. *Eau distillée de Laurier-Cerise.* Kirschlorbeerwasser.

§ 142. *Bereitung und Eigenschaften.* Durch Destillation der frischen ungetrockneten oder der mit Sorgfalt frisch getrockneten Kirschlorbeerblätter mit Wasser wird ein Destillat erhalten, welches ein dem ätherischen Mandelöl ähnliches blausäurehaltiges ätherisches Oel aufgelöst enthält, jedoch keinesweges in so reichlicher Menge, wie das in ähnlichen Verhältnissen bereitete Mandelwasser. Auch ist das ätherische Kirschlorbeeröl nicht so reich an Blausäure, wie das ätherische Mandelöl, was aber wohl daher rührt, dass behufs der Gewinnung von

ätherischem Kirschlorbeeröl auf gewöhnlichem Wege eine wiederholte Cohobation des Wassers über frische Blätter nothwendig ist, wobei ein Verlust an Blausäure nicht wohl vermieden werden kann. — Die preussische Pharmakopöe lässt das Kirschlorbeerwasser durch Destillation einer Mischung aus Weingeist und Wasser über frische Kirschlorbeerblätter in dem Verhältnisse von 3 Theilen Destillat auf 2 Theile Blätter bereiten. Der Blausäuregehalt dieses Wassers, den man in ähnlicher Weise wie beim Bittermandelwasser erforschen kann, beträgt kaum mehr als 0,07 Procent, also etwa $\frac{1}{36}$ von dem der officinellen Blausäure. Die Pharmac. austriaca und badensis lassen das Kirschlorbeerwasser in denselben Verhältnissen, wie das Bittermandelwasser bereiten, die Pharm. saxonica befolgt das Verhältniss von 1 : 3, die Pharm. gallica von 1 : 1 ohne Weingeistzusatz.

Aus dem eben mitgetheilten Verhalten der Kirschlorbeerblätter bei der Destillation mit Wasser geht hervor, dass in denselben ein dem Amygdalin der bitteren Mandeln ähnlicher Stoff enthalten sein muss. In der That ist es auch *E. Simon* gelungen, aus den Kirschlorbeerblättern durch wiederholte Behandlung derselben mit Weingeist von 0,825, Abdestilliren desselben, Auflösen des rückständigen Extracts in Wasser, Entfärben der wässrigen Lösung durch Schütteln mit feingepulverter Bleiglätte und Verdunsten der also gewonnenen schwach weingelb gefärbten Flüssigkeit im Wasserbade, eine Substanz auszuziehen, welche sich in ihrem chemischen Verhalten dem Amygdalin ganz ähnlich verhielt, nur dass es nicht gelingen wollte, sie zum Krystallisiren zu bringen. Aehnliche Resultate geben die Rinde und wahrscheinlich auch die Blätter der Traubenkirsche (Prunus Padus), von welchen beiden ich schon vor längerer Zeit (*Kastner's* Archiv XIV. 88.) nachgewiesen, dass sie durch Destillation mit Wasser eine ziemliche reichliche Menge eines ätherischen Oeles liefern, welches an Cyangehalt dem ätherischen Mandelöl sehr nahe kommt.

§ 143. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kirschlorbeerwasser am Geruche; der Blausäuregehalt wird qualitativ und quantitativ in gleicher Weise, wie beim Bittermandelwasser erforscht.

AQUA SEMINUM SINAPIS.

Synonyme. Hydrolatum seminum Sinapeos. *Eau destillée de Moutarde noir.* Destillirtes Senfwasser.

§ 144. *Gewinnung und Bildung.* Man bereitet dieses Wasser durch Destillation eines Gemisches aus schwarzem Senfsaamen und Wasser, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie beim Bittermandelwasser, nur dass man eine grössere Menge Wasser anwendet und von 1 Theile Senfsaamen 16 Theile Destillat gewinnt. Dieses Präparat muss als eine Auflösung von ätherischem Senföl in Wasser, worin ungefähr in der Unze 2 Gran Oel enthalten sind, betrachtet werden.

Das ätherische Senföl (Oleum Sinapis aethereum) steht zu dem Senfsamen in ähnlicher Beziehung, wie das ätherische Mandelöl zu den bitteren Mandeln, wiewohl die wechselseitigen Verhältnisse der beiden

ersteren noch lange nicht so genau aufgeklärt sind, als wie die der beiden letzteren. Das Senföl ist in dem Senfsaamen nicht fertig gebildet enthalten, sondern an seiner Stelle ein geruchloser, schwach bitter schmeckender, in Wasser, Weingeist und Aether löslicher Stoff, der unter Einwirkung von Wasser durch das in dem Senf gleichzeitig vorhandene eigenthümliche Eiweiss in das ätherische Senföl verwandelt wird, ganz auf dieselbe Weise wie in den bittern Mandeln das Amygdalin unter Einwirkung von Wasser und Emulsin zu ätherischem Mandelöl wird.

Den dem Amygdalin entsprechenden Bestandtheil des Senfes hat man *Sinapin*, auch Sinapisin und Sulfosinapisin genannt. Letzterer Name bezieht sich darauf, dass dieser Körper ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch noch Schwefel als Bestandtheil enthält. In medicinischer Hinsicht verhält er sich an und für sich ziemlich indifferent. Die eigenthümtiche Eiweisssubstanz, welche unter Mitwirkung des Wassers die Metamarphose des Sinapins veranlasst, ist Myrosin genannt worden. Sie ist sowohl im weissen als im schwarzen Senf enthalten, das Sinapin hingegen, wenigstens das ätherische Oel liefernde, fehlt im weissen Senf *). Die wechselseitige Metamorphose des Synapins und Myrosins findet nicht statt, wenn der Senf ohne vorherige Digestion mit Wasser, mit Alkohol ausgezogen wird, eben so auch nicht, wenn man ihn, mit Wasser angerührt, schnell bis zum Sieden erhitzt. Die Gegenwart von Säuren, Alkalien, Metallsalzen verhindert ebenfalls im Allgemeinen die Bildung des Oels **), ist jedoch ohne erheblichen Einfluss auf das bereits gebildete Oel. — *Wittstock* erhielt von 26 Pfund gutem Senfsamen 30 Drachmen Oel.

§ 145. *Aetherisches Senföl.* Das flüchtige Senföl ist weiss oder hellgelb; es ist äusserst scharf und erzeugt, auf die gesunde Haut applicirt, sogleich unerträgliches Brennen, intensive Röthung und Blasenbildung, der Geruch reizt heftig zu Thränen. Es kocht bei 143°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich, und scheidet sich schwierig von demselben, da es nur wenig schwerer ist; das vom Oel mittelst eines benässten Filters getrennte Wasser hält ungefähr $\frac{1}{500}$ Oel in Auflösung. Diese Lösung fällt die Silbersalze mit schwarzbrauner Farbe; das salpetersaure Quecksilberoxydul wird zuerst weiss gefällt, der Niederschlag wird aber nachher grau; Aetzsublimatlösung wird weiss gefällt und aufgelöstes Goldsalz giebt nach einer Weile einen gelbbraunen Niederschlag. Concentrirte Auflösungen von caustischen fixen Alkalien zersetzen das Oel allmälig, es wird Ammoniak entwickelt und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelcyanmetall und Schwefelme-

*) Der weisse Senf (Sinapis alba) enthält allerdings ebenfalls einen krystallisirbaren schwefelhaltigen Stoff, welchen man auch Sinapin genannt hat, doch ist dieser in seinen Verhältnissen wesentlich von dem des schwarzen Senfs verschieden, da er bei der Destillation mit Wasser auch nach vorhergegangener Maceration, nicht in ätherisches Oel übergeht, sondern bei der kalten Maceration nur in eine nicht flüchtige scharfe Substanz, welche die Schärfe des weissen Senfsaamens bedingt, verwandelt wird. Durch Erwärmung, ebenso durch Weingeist und Alkali wird diese Schärfe zerstört.

**) Hieraus geht hervor, dass der übliche Zusatz von Asche zum Senfbade und von Essig zum Senfteige eher nachtheilig als nützlich ist.

tall aufgelöst. Aetzammoniak bildet damit allmälig einen farblosen krystallisirten Körper, woraus das Oel nicht wieder unverändert abgeschieden werden kann. — Die Bestandtheile des Oels sind dieselben, wie die des Sinapins, nur in anderen relativen Verhältnissen; diese letzteren entsprechen den stöchiometrischen Proportionen $C^8H^{10}N^2S^2$.

§ 146. *Sinapolin. Sinammin.* Das ätherische Senföl giebt nicht minder als das ätherische Mandelöl zu interessanten chemischen Bildungen Veranlassung. Wird ätherisches Senföl mit einer hinreichenden Menge noch feuchten frischgefällten Bleioxydhydrats digerirt, so entsteht Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd, und das Senföl wird unter Ausscheidung von Schwefel und Kohlenstoff in einen schwefelfreien krystallinischen, mit alkalischen Eigenschaften begabten Körper verwandelt, welcher von *E. Simon* entdeckt worden und den Namen Sinapolin erhalten hat. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^7H^{12}N^2O$ und seine Entstehung unter den obigen Verhältnissen lässt sich durch folgendes Schema versinnlichen:

Aeth. Senföl	Wasser	Bleioxyd	Sinapolin	Schwefelblei	Kohlensaures Bleioxyd.
$C^8H^{10}N^2S^2$ +	H^2O +	$3\,PbO$ =	$C^7H^{12}N^2O$ +	$2\,PbS$ +	$PbOCO^2$.

Die Substanz, welche durch wechselseitige Assimilation von Senföl und Ammoniak entsteht ($C^8H^{10}N^2S^2 + N^2H^6 = C^8H^{16}N^4S^2$) und ähnlich den Alkaloiden die Eigenschaft besitzt, mit Chlorwasserstoff eine Verbindung einzugehen, welche mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid sich in bestimmten Verhältnissen verbindet, ist von *Varrentrapp* und *Will* näher untersucht und Thiosinammin genannt worden. — Wird das Thiosinammin mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat eine hinreichende Zeit hindurch digerirt, so verliert es allen Schwefel und gleichzeitig auch einen Theil seines Wasserstoffs (nämlich $C^8H^{16}N^4S^2 + 2\,PbO = C^8H^{12}N^4 + 2\,PbS + 2\,H^2O$). Der neu entstandene Körper ($C^8H^{12}N^4$) ist Sinammin genannt worden; er ist krystallisirbar und besitzt im ausgezeichneten Grade alkalische Eigenschaften.

ARGENTUM.

Ag. = 1351,61

Synonyme. Luna, Diana. *Argent.* Silber.

§ 147. *Vorkommen, Reinigung und Eigenschaften.* Das Silber gehört zur Abtheilung der edlen Schwermetalle, und kommt natürlich sowohl gediegen, für sich allein (gediegen Silber) und legirt mit Gold (Electrum), mit Quecksilber (natürliches Amalgam), mit Antimon (Antimonsilber), als auch vererzt, meistens durch Schwefel als Schwefelsilber (AgS) und zwar für sich allein oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen vor, wie z. B. mit Schwefelantimon im dunklen Rothgiltigerz ($3\,AgS + Sb^2S^3$), mit Schwefelarsen im lichten Rothgiltigerz ($3\,AgS + As^2S^3$), im Sprödglaserz, einer Verbindung der beiden Vorhergehenden, worin das Schwefelsilber bald mehr, bald weniger durch Schwefelkupfer ersetzt ist. Man rechnet übrigens in der Hüttenkunde zu den Silbererzen nicht allein die Erze, welche im Wesentlichen aus Silberlegirungen oder Schwefelsilberverbindungen bestehen, sondern auch alle andern von unwesentlichem geringen Silbergehalte, wofern es nur die Kosten lohnt, sie auf dieses Metall zu verhütten, z. B. die silberhaltigen Bleiglanze, Kupfererze, Fahlerze u. s. w.

Das aus silberhaltigen Erzen durch hüttenmännische Processe gewonnene metallische Silber enthält noch geringe Mengen fremder Metalle, besonders Kupfer. Chemisch reines Silber wird durch Reduction von Chlorsilber entweder auf trockenem oder auf nassem Wege dargestellt. Das erstere kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, *a.* Man mengt 9 Theile trockenes Chlorsilber sehr genau mit 2 Theilen höchst feingeriebenem frisch gebranntem Kalk, schüttet die Mischung in ein Arzneiglas, umgiebt dieses in einem irdenen Tiegel mit Sand, und erhitzt nach und nach bis zum glühenden Flusse. Sauerstoffgas entweicht, Silber und Chlorcalcium bleiben zurück. *b.* Man mengt das Chlorsilber mit $\frac{1}{3}$ kleesaurem Ammoniak und trägt das Gemeng in kleinen Portionen in einen rothglühenden Porcellantiegel. Reines Silber bleibt zurück. Diese Methode ist besonders zur Reduction kleiner Mengen von Chlorsilber geeignet, und kann leicht über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ausgeführt werden. *c.* Man mengt 3 Theile trocknes Chlorsilber genau mit 1 Th. fein zerriebenem Colophonium, füllt einen Tiegel damit an, und erhitzt gelinde so lange, bis die grüne Flamme verschwindet. Man setzt nun etwas gebrannten Borax zu, und verstärkt das Feuer bis zum Schmelzen des Silbers. — Die Reduction auf nassem Wege geschieht am besten folgendermaassen: man rührt in einer Porcellanschaale das wohlausgewachsene Chlorsilber mit ungefähr dem 20fachen Volum Wasser, dem man $\frac{1}{20}$ Salzsäure zugesetzt hat, zu einem dünnen Brei an, und legt reine Eisenstücke so hinein, dass sie von der ganzen Flüssigkeit bedeckt sind. Sobald das Chlorsilber durch seine ganze Masse schwarz geworden, nimmt man die ungelösten Eisenstücke heraus, setzt etwas verdünnte Salzsäure hinzu, digerirt das Ganze eine Zeitlang in der Wärme, sammelt endlich das Silber in einem Filtrum, wäscht es mit reinem Wasser gut aus und trocknet es. Wünscht man das also erhaltene fein zertheilte Silber (Argentum divisum) in einem ganzen Stücke gesammelt, so schmilzt man es mit etwas Borax, welches das Zusammenfliessen befördert, in einem irdenen Tiegel um.

Das reine Silber hat eine sehr weisse Farbe, ausgezeichneten metallischen Glanz und grosse Geschmeidigkeit, es ist nach dem Golde das dehnbarste Metall, besitzt ein spec. Gew. = 10,5: es ist etwas härter als Gold, aber leichter schmelzbar, sein Schmelzpunkt ist ungefähr bei 1000°. Gut polirtes Silber neben Platina im Focus eines Brennspiegels erhitzt, zeigt die eigenthümliche Erscheinung, dass es später schmilzt, als das letztere Metall, obgleich dieses bekanntlich im gewöhnlichen Gebläsefeuer unschmelzbar ist. Dies rührt aber daher, dass das Silber mehr Licht und Wärme reflectirt, als irgend eine andere Substanz. Durch Erhitzung beim Zutritte der Luft wird das Silber bei keiner Temperatur oxydirt, doch löst schmelzendes Silber Sauerstoffgas auf und lässt es beim Erstarren wieder entweichen, wodurch ein Herumspritzen verursacht wird, welches man mit dem Ausdrucke Spratzen bezeichnet. Silber, welches 1—2 Proc. Kupfer enthält, zeigt dieses Absorptionsvermögen für Sauerstoff nicht. In einer schwefelwassserstoffgashaltigen Atmosphäre oder in Berührung mit faulenden Substanzen, welche Schwefelwasserstoff exhaliren, läuft das Silber zuerst gelb und

dann schwarz an, indem es sich mit einer dünnen Lage von Schwefelsilber bedeckt. In vegetabilischen Säuren ist das Silber unlöslich, ebenso in wässriger Salz- und Phosphorsäure, in sehr concentrirter Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure. In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefeligsäuregas; in mässig verdünnter Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas, wenn gleichzeitig Erwärmung stattfindet, auf, wird aber alle Erwärmung vermieden, so geht die Auflösung ohne alle Gasentwickelung unter Bildung von salpetriger Säure vor sich, und die Flüssigkeit färbt sich blau. Reine Alkalien greifen das Silber weder auf trockenem noch auf nassem Wege an, ebenso auch nicht salpetersaure Alkalien; schmilzt man aber Silber mit Schwefelkalium zusammen, so löst es sich als Schwefelsilber darin auf, bei der Behandlung mit Wasser bleibt letzteres ungelöst zurück.

In den Auflösungen des Silbers in Sauerstoffsäuren ist das Silber als Silberoxyd (Oxydum argenticum = AgO) enthalten; ausserdem sind aber noch zwei Sauerstoffverbindungen des Silbers bekannt, nämlich Silberoxydul (Oxydum argentosum Ag^2O) mit schwach basischen Eigenschaften, und Silberüberoxyd (Hyperoxydum Argenti = $Ag\,O^2$) ohne basischen Eigenschaften.

§ 148. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Silber leicht an den eben beschriebenen physischen Eigenschaften und beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt leicht zu einem glänzenden, sich nicht oxydirenden, nach dem Erkalten geschmeidigen Korn, ohne die Kohle zu beschlagen.

Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch die vollständige Auflöslichkeit in mässig verdünnter Salpetersäure und

b. durch vollständige Fällung der mit Wasser verdünnten Auflösung durch reine Salzsäure, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach der Neutralisation durch Aetzammoniak irgend eine Trübung erleidet.

§ 149. *Silberverbindungen.* Unter den Silberoxydsalzen ist das salpetersaure vorzugsweise in Wasser leicht löslich, daher auch die meisten Salze in der nicht allzuverdünnten und möglichst neutralen salpetersauren Silberlösung Niederschläge hervorbringen, welche Verbindungen von Silberoxyd mit der respectiven Säure sind. Der phosphorsaure und der arsenigsaure Niederschlag ist eigelb, der arsensaure und der chromsaure ist ziegelfarben; die Niederschläge, welche durch kohlensaure, weinsteinsaure, citron- und oxalsaure Salze hervorgebracht werden, sind weiss; essigsaure und schwefelsaure Salze bringen nur in nicht zu verdünnter Silberlösung Niederschläge hervor. Alle diese Niederschläge sind in freier Säure und in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak löslich, daher sie auch in sauren und ammoniakalischen Flüssigkeiten nicht entstehen. Chlorsaure Salze lassen, wenn sie rein sind, die Silberlösung ungetrübt. — Ausserdem wird die Silberlösung, gleichviel ob neutral oder sauer, noch gefällt durch:

kaustisches fixes Alkali. Der Niederschlag, Silberoxydhydrat, ist hellbraun und bildet nach dem Trocknen ein graubraunes Pulver. Bei behutsamem Erwärmen entweicht das Wasser und es bleibt reines Silberoxyd (Argentum oxydatum, Oxydum argenticum) zurück; dieses

erscheint olivengrün, ist in geringer Menge in Wasser löslich, unlöslich in fixen Alkalien, leicht löslich in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak. Wird zur Auflösung eines Silberoxydsalzes in Ammoniak kaustisches Kali zugesetzt, so entsteht ein schwärzlich grauer Niederschlag, welcher eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak ist, die wegen ihrer heftig explodirenden Eigenschaft Knallsilber (Argentum fulminans) genannt wird. Das Silberoxyd wird in Rothglühhitze unter Sauerstoffgasentwickelung zu Silber reducirt, welches 93,11 Proc. vom Ganzen beträgt. Es ist als Arzneimittel in Anwendung gebracht worden.

Chlorwasserstoff und in Wasser lösliche *Chlormetalle* (sogenannte salzsaure Salze): der Niederschlag, Chlorsilber (Argentum chloratum s. muriaticum s. Chloretum argenticum) ist weiss, in feuchtem Zustande käseartig, in Wasser, Säuren und fixen Alkalien unlöslich, etwas löslich in Auflösungen von Kochsalz und Salmiak, sehr leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, ebenso in Auflösungen von unterschwefligsauren Alkalien. Am Lichte wird es geschwärzt, schmilzt in der Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelblichen, hornartigen Masse erstarrt, daher der Name Hornsilber (Luna cornea), womit man diese Verbindung ebenfalls bezeichnet.

Serre's Silbersalmiak (Argentum muriatico-ammoniatum s. Chloretum argenticum ammoniacale) ist eine höchst unbeständige Verbindung von Chlorsilber mit Ammoniak, welche man krystallisirt erhält, wenn man in einer verschlossenen Flasche und mit Hilfe der Wärme Chlorsilber bis zur Sättigung in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit auflöst und die Lösung erkalten lässt. An der Luft werden die Krystalle undurchsichtig, in dem sie das Ammoniak verlieren und Chlorsilber mit Beibehaltung der Krystallform und mehr oder weniger geschwärzt zurückbleibt. — Der Liquor Argenti muriatico-ammoniati von *Kopp* ist eine Auflösung von Chlorsilber in einer ammoniakalischen Salmiaklösung und wird nach folgender Vorschrift bereitet: R. Argenti nitrici fusi grana decem, Aquae destillatae uncias duas. Soluto filtrato instilla Liquoris Natri muriatici q. s. ad praecipitandum. Praecipitatum sedulo ablutum solve in Liquoris ammonii caustici uncia una cum dimidia, adde Acidi muriatici q. s. ut Praecipitatio evitetur et Argentum muriaticum solutum maneat. Pondus fluidi filtrati aequale sit unciis duabus cum dimidia.

Jodwasserstoff und Jodalkalimetalle. Der Niederschlag Jodsilber (Jodetum argenticum, Argentum iodatum) ist blassgelblich weiss, in Wasser und Säuren unlöslich, nur sehr wenig löslich in Ammoniak, etwas löslich in Jodkaliumlösung. — Es ist arzneilich angewandt worden.

Cyanwasserstoff und Cyanalkalimetalle (blausaure Alkalien): der Niederschlag, Cyansilber (Argentum cyanatum, Cyanetum argenticum), ist weiss, in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in Aetzammmoniak und in Auflösungen von Cyanalkalimetallen. Durch Salzsäure wird es in Chlorsilber verwandelt, und in der Hitze unter Entwickelung von Cyangas zu Metall reducirt. Ist arzneilich angewandt worden.

Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetalle. Der Niederschlag, Schwefelsilber (Argentum sulfuratum, Sulfuretum argenticum), ist schwarz, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Ein ähnliches Verhalten wie gegen Silberlösung zeigen Schwefelwasserstoff und flüssige Schwefelleber auch gegen jede Silberverbindung in concreter

Form, daher auch gegen solche, die in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind, z. B. Jod- und Bromsilber; in allen Fällen entsteht Schwefelsilber und das andere Glied der Silberverbindung tritt an den Wasserstoff oder an das Metall, womit der Schwefel verbunden war, und bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Auf trocknem Wege werden die Silberverbindungen, von welcher Art sie auch sind, daran erkannt, dass sie beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr silberglänzende Metallkörner liefern, welche in der äusseren und in der inneren Flamme unverändert bleiben, die Kohle nicht beschlagen und nach dem Erkalten geschmeidig sind.

ARGENTUM OXYDATO-NITRICUM.

$AgO\,N^2O^5 = 2128{,}64$.

Synonyme. Argentum nitricum Ph., Nitras argenticus crystallisatus, Crystalli Argenti s. Lunae s. Dianae, Magisterium Argenti. *Nitrate d'Argent, Argent nitraté.* Salpetersaures Silberoxyd, Silbersalpeter.

§ 150. *Bereitung.* Man erhält dieses Präparat durch Auflösen von reinem Silber in erwärmter, verdünnter, reiner Salpetersäure, Abdampfen und Krystallisiren der Lauge. Vier Theile Silber erfordern zehn Theile Salpetersäure von 1,20, wovon $\frac{1}{4}$ zur Oxydation des Silbers verwandt und zu Stickoxyd reducirt wird, nämlich $3\,Ag + 4\,N^2O^5 = 3\,(AgON^2O^5) + N^2O^2$. Im Falle dass das angewandte Silber kupferhaltig war, muss man, um das Kupfer zu entfernen, einen verhältnissmässigen Theil der Auflösung mit reiner Aetzkalilösung ausfällen, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auswaschen, dann der übrigen Auflösung zusetzen und damit digeriren. Das Silberoxyd löst sich auf, und bewirkt die Ausfällung des Kupferoxyds; sollte es zu diesem Zwecke noch nicht ausreichen, so muss man die Operation mit einer neuen Portion von der Silberauflösung wiederholen. Um indess jedenfalls keinen Verlust an Silber zu erleiden, muss man zuletzt den kupferhaltigen Inhalt des Filters mit Salzsäure digeriren, wodurch das Kupferoxyd aufgelöst, das Silber aber in unlösliches Chlorsilber verwandelt wird, welches man zu gelegentlicher Reduction aufbewahrt.

§ 151. *Eigenschaften.* Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd bildet farblose durchsichtige Tafeln, dem 2 und 2gliedrigen System angehörend, enthält kein Wasser, besteht in 100 Theilen aus 68,2 Silberoxyd und 31,8 Salpetersäure, schmeckt bitter scharf, styptisch, löst sich in gleich viel kaltem, viel weniger heissem Wasser, auch in Alkohol auf *). Die wässerige Lösung lässt Lakmuspapier unverändert, ertheilt allen organischen Körpern eine violette oder schwarze Farbe, erstere besonders den in Auflösung befindlichen, und hindert die Fäulniss

*) Salpetrige Säure schlägt aus der alkoholigen Auflösung des salpetersauren Silberoxyds Knallsilber (sogenanntes knallsaures Silberoxyd, Fulminas argenticus) nieder, eine höchst gefährliche, bei geringer Veranlassung, z. B. Berührung mit einem harten Gegenstande, explodirende Verbindung von Silber mit einem aus Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Körper (vgl. 274 c.). Man nennt dieses Knallsilber auch *Brugnatelli's* Knallsilber, zum Unterschiede desjenigen, welches *Berthollet's* Namen führt, und aus Silberoxyd und Ammoniak besteht (S. 149).

mehr als irgend ein anderer Körper; Fleisch, und überhaupt thierische Körper, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert: Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniss, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, so kann das Silber mit einigen Tropfen Kochsalzauflösung wieder ausgefällt werden. Das salpetersaure Silberoxyd geht mit einigen Cyanmetallen, so mit Cyansilber, Cyanquecksilber, Cyankupfer, Verbindungen ein, welche wegen ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung merkwürdig sind. Auch mit Ammoniak verbindet es sich in zwei Verhältnissen.

Das salpetersaure Silber erleidet ausserdem alle den Silbersalzen im Allgemeinen eigenthümlichen, im Vorhergehenden beschriebenen Zerlegungen, daher bei dessen Anwendung als Heilmittel das Zusammenbringen desselben mit allen in § 149 genannten Körpern, ebenso wie mit jedem organische Substanzen haltigem Gemenge, als mit vegetabilischen Abkochungen, Extracten, Zuckersäften, durch welche das Silber, besonders unter dem Einflusse des Lichts, zum Theil metallisch, zum Theil durch die in jenen Gemengen stets enthaltenen salzsauren Salze als Chlorsilber niedergeschlagen wird, vermieden werden muss. Das beste Vehikel ist überhaupt reines destillirtes Wasser.

§ 152. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das krystallisirte salpetersaure Silber an der Krystallform, der Leichtlöslichkeit in Wasser und Weingeist und an dem Verhalten vor dem Löthrohre, wo es unter Funkensprühen zu einem glänzenden Metallkorne reducirt wird.

Die Reinheit desselben ergiebt sich:

a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;

b. aus der vollständigen Fällung der wässerigen Auflösung durch reine Salzsäure, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigeit durch Schwefelwasserstoff weder vor, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak irgend eine Trübung erleidet und auch beim Verdampfen in einer Porzellanschaale über der Weingeistlampe in freier Luft keinen Rückstand hinterlässt.

ARGENTUM OXYDATO-NITRICUM FUSUM.

Synonyme. Argentum nitricum fusum Ph., Nitras argenticus fusus, Lapis infernalis, Causticum lunare. *Nitrate d'Argent fondu, Pierre infernale.* Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Höllenstein.

§ 153. *Bereitung.* Krystallisirtes salpetersaures Silber wird in einem Porcellan- oder Silbertiegel geschmolzen und in Stangenform ausgegossen, um es bequemer als äusseres Aetzmittel anwenden zu können. — Dieses geschmolzene salpetersaure Silber unterscheidet sich in nichts von dem krystallisirten Salze, ausser in der äusseren Form, denn die Schmelzung ist weder mit Abnahme noch mit Zunahme an Gewicht verbunden, da auch das krystallisirte Salz an und für sich wasserfrei ist. Gewöhnlich haben die Stangen eine schwarzgraue Farbe, was von der Einwirkung des Lichtes herrührt, und auch mit den Krystallen der Fall ist, wenn diese letzterem ausgesetzt werden. Löst man den Höllenstein in Wasser, so erhält man eine farblose Auflösung, worin kleine schwarze Punkte schwimmen, welche durch den Einfluss des Lichts wieder hergestelltes Silber sind und die graue Farbe des Präparats bedingten.

§ 154. *Prüfung.* Das geschmolzene und in Stangen ausgegossene salpetersaure Silber ist Verfälschungen und Verunreinigungen leichter ausgesetzt, als das krystallisirte Salz; die Prüfung desselben kann in gleicher Weise ausgeführt werden. Besonders hat man darauf zu sehen, dass es kein Kupfer enthalte, weil dieses bei Anwendung des Höllensteins als Aetzmittel sehr nachtheilig und schmerzerregend wirkt, indem das salpetersaure Kupfer nicht blos an der Berührungsstelle wirkt, wie das Silbersalz, sondern von der Flüssigkeit des berührten Theiles aufgelöst, sich in der Wunde verbreitet, und den Kranken reitzt und plagt, ohne zu ätzen. Kupferhaltiger Höllenstein giebt nach der Fällung durch Kochsalz eine Flüssigkeit, worin Kaliumeisencyanür eine röthliche Trübung und einen ähnlichen Niederschlag verursacht. — Der Höllenstein soll auch zuweilen mit Salpeter verfälscht vorkommen, welcher ihm ein mattes undurchscheinend weisses Ansehen verleiht und dem Grauwerden am Lichte sehr entgegenwirkt; man erkennt die Gegenwart des Salpeters ausserdem dadurch, dass man eine kleine Probe auf einer glühenden Kohle verpuffen lässt, und dann die Stelle mit feuchtem Curcumapapier berührt — dieses wird gebräunt werden, wenn Salpeter vorhanden war. Man kann auch die Auflösung des verdächtigen Präparats durch Salzsäure fällen, und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit verdunsten — war der Höllenstein rein, so bleibt kein fixer Rückstand zurück.

ARSENIUM.

As = 470,04.

Synonyme. Arsenicum, A. metallicum, Cobaltum crystallisatum s. in testis. *Arsénic metallique.* Arsen, Arsenmetall.

§ 155. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Arsen gehört zur Klasse der leicht oxydablen, säurebildenden (säuerungsfähigen) Schwermetallen, wird aber auch von manchen Schriftstellern zu den Metalloiden (S. 18) gerechnet. Es kommt in der Natur theils gediegen (gediegen Arsenik, Scherbenkobalt), theils vererzt vor und zwar durch Schwefel (Realgar = AsS, Rauschgelb oder Operment = As^2S^3) oder durch Sauerstoff, z. B. in der Arsenikblüthe (arsenige Säure As^2O^3) und den arsensauren Mineralien (Pharmakolith oder natürlicher arsensaurer Kalk, Skorodit oder natürliches arsensaures Eisenoxydul, Würfelerz oder natürliches arsensaures Eisenoxyduloxyd u. s. w.), endlich theils als Vererzungsmittel anderer Metalle, wie z. B. des Eisens im Arsenikkies, des Kobalts im Speiskobalt, des Nickels im Kupfernickel u. s. w.

Das künstlich durch Reduction der arsenigen Säure dargestellte Arsenmetall bildet metallisch-glänzende Rinden und bisweilen krystallinische Massen von stahlgrauer Farbe, auf der Oberfläche aber gewöhnlich schwarz und ohne Metallglanz. Spec. Gew. = 5,7; es ist spröde, lässt sich pulvern, verflüchtigt sich in der Hitze gänzlich, ohne vorher zu schmelzen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruchs, welcher für das metallische Arsen characteristisch ist; findet hierbei Luftzutritt statt, so oxydirt es sich zu arseniger Säure, welche als ein weisser Ueberzug auf die umgebenden kalten Körper sich ablagert. Das Arsenmetall ist in Salpetersäure, Königswasser, Schwefelsäure und Aetzalkalien löslich und ist in diesen Auflösungen im oxydirten Zustande enthalten. Von der Salzsäure und den vegetabilischen Säuren wird es

nur in sofern in geringer Menge aufgelöst, als sich der Zutritt der Luft, welche die Bildung von arseniger Säure veranlasst, nicht vollkommen abschliessen lässt. Ueberhaupt bei der leichten Oxydirbarkeit des Arsens, der Löslichkeit der sich dabei bildenden arsenigen Säure in fast allen Flüssigkeiten, und bei der zerstörenden Wirkung, welche diese letztere auf den Organismus ausübt, müssen wohl im Allgemeinen alle Flüssigkeiten, welche mit metallischem Arsen in Berührung gestanden, als arsenhaltig und somit als vergiftet betrachtet werden.

Mit Sauerstoff bildet das Arsen zwei Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, welche beide sich als Säuren verhalten, und daher arsenige Säure und Arsensäure genannt werden. Aehnlich verhalten sich auch die Schwefelverbindungen. Mit Chlor und Jod bildet das Arsen Verbindungen, welche sich leicht überdestilliren lassen. Mit Wasserstoff erzeugt es eine starre und eine gasförmige Verbindung *).

*) Alkarsin. Eine arsenhaltige Verbindung ganz eigenthümlicher Art wird erzeugt, wenn gleiche Theile arsenige Säure und essigsaures Kali in einem gläsernen Destillirapparate der trockenen Destillation bei nach und nach bis zum Rothglühen gesteigertem Feuer unterworfen werden, wobei der Recipient mit einem Sicherheitsrohr versehen, und mit einer erkaltenden Mischung umgeben wird. Es entwickeln sich hierbei Kohlensäure und wenig brennbare Gase, es sublimirt Arsen, und in der Vorlage schwimmen auf übergegangenem Arsen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere aus einer braunen ölartigen Flüssigkeit besteht, welche die eben in Rede stehende Arsenverbindung und ausserdem noch eine andere arsenikhaltige Substanz enthält. Die oberste Schicht ist ein Gemenge von Wasser, Essiggeist und Essigsäure, welches ein wenig von der Arsenverbindung und arsenige Säure aufgelöst enthält. Von 200 Theilen des Gemisches bekommt man, wenn die Vorlage gut abgekühlt war, ungefähr 30 Th. von der schweren Flüssigkeit, deren Entstehung zuerst von *Cadet* beobachtet wurde, daher sie auch den Namen *Cadet's* rauchende Flüssigkeit erhielt. Ihre chemische Constitution ist erst in letzterer Zeit durch *Bunsen* genau ermittelt worden, was mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden war, indem, abgesehen von der grossen Giftigkeit der Substanz selbst, dabei alle Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft vermieden werden muss, gegenfalls Selbstentzündung eintritt. Den durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification über trockenem Aetzkali, Kalk oder Baryt von allen fremden Einmengungen befreite Körper hat *Bunsen*: Alkarsin (in Bezug nämlich auf eine gewisse Analogie, welche seine Zusammensetzung mit der des Alkohols darbietet) genannt. Es ist eine farblose, wasserhelle ätherartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, siedet bei etwa 150°, erstarrt unter — 23° zu weissen seidenglänzenden Schuppen. Der Geruch erinnert an den des Arsenwasserstoffs, ist im höchsten Grade widrig, sein Dampf reitzt die Augen zu heftigen Thränen; auf die Haut gebracht, verursacht es heftiges Zucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; es wirkt als heftiges Gift. In Wasser ist es wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar Bei freiem Zutritte der Luft entzündet es sich von selbst, und brennt mit einer blassen Flamme, weisse dicke Nebel bildend. In einem offenen Gefässe mit Wasser bedeckt, und sich selbst überlassen, verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, indem es sich unter Absorption von Sauerstoff in arsenige Säure und zwei neue in Wasser lösliche Verbindungen, Alkargen und Hydrarsin genannt, umwandelt. Die erstere ist fest, krystallisirbar, geruchlos, nicht flüchtig; die zweite ist ein flüssiges, ätherartiges, flüchtiges Product von unerträglichem Geruche.

Die elementare Zusammensetzung des Alkarsins fand *Bunsen* den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^{12}As^2O$, entsprechend. Die des Alkargens $= C^4H^{14}As^2O^4$; *Berzelius* betrachtet das Alkarsin als das Oxyd eines dreifach zusammengesetzten Radikals, für welches er den Namen Kakodyl (von κακώδης) vorschlägt, also $= C^4H^{12}As^2 + O$, und das Alkargen als das Hydrat einer höhern Oxydationsstufe desselben Radikals $= C^4H^{12}As^2 + O^2 + H^2O$. Wenn Alkarsin

§ 156. *Das Arsenwasserstoffgas* erzeugt sich in allen Fällen, wo Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens mit Arsenik, sowohl metallischem als oxydirtem, zusammentrifft; so z. B., wenn man metallisches Zink und verdünnte Schwefel- oder Salzsäure mit einer arsenige Säure oder Arsensäure haltigen Flüssigkeit in Berührung bringt, oder wenn man arsenhaltiges Zink oder Zinn in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auflöst. Das sich in allen diesen Fällen entwickelnde Wasserstoffgas enthält Arsenwasserstoffgas eingemengt. Leitet man ein solches Gas durch eine enge Glasröhre, welche an einer Stelle durch eine untergehaltene Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt ist, so wird an dieser Stelle das vorüberstreichende Arsenwasserstoffgas in seine Bestandtheile zerlegt, und das Arsen lagert sich in Gestalt eines grauen metallischen Anfluges oberhalb der erhitzten Stelle ab.

---

mit Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanwasserstoffsäure destillirt wird, so entstehen Verbindungen, worin der Sauerstoff des Alkarsins durch ein Aequivalent Chlor, Brom u. s. w. ersetzt ist; ein Verhalten, welches allerdings sehr zu Gunsten der Ansicht von *Berzelius* zu sprechen scheint. — Die neueren Versuche von *Bunsen* haben in der That die Richtigkeit dieser Theorie vollkommen ausser Zweifel gesetzt, denn es ist ihm nicht nur gelungen, das Kakodyl ($Kd = C^4H^{12}As^2$) zu isoliren, sondern auch durch unmittelbare Einwirkung des Sauerstoffs auf dasselbe, sowohl das Oxyd (Alkarsin) als auch die Säure (Alkargen), und aus dem ersteren durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod u. s. w. darzustellen.

Das Kakodyl gewann *Bunsen* durch einfache Reduction des Kakodylchlorürs ($KdCl^2$) mittelst metallischen Zinks. — Es bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Kakodyloxyd (Alkarsin) im Aeussern sehr ähnlich ist; es riecht wie dieses und übertrifft es noch an Entzündlichkeit. Ein damit befeuchteter Glasfaden fängt an der Luft augenblicklich Feuer, bei langsamem Luftzutritt stösst die Substanz dicke weisse Nebel aus, und verwandelt sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kakodyloxyd und Kakodylsäure, jenachdem das Radikal oder der Sauerstoff in Ueberschuss vorhanden ist. — Im Sauerstoff verbrennt es mit blassblauer Farbe, Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bildend.

Der Siedepunkt ist nahe bei + 170° C, der Erstarrungspunkt bei — 6° C. — Das Kakodyl ist bis jetzt das einzige bekannte Beispiel eines isolirbaren, die Stelle eines Metalls einnehmenden zusammengesetzten Radicals, dessen binäre Verbindungen sich auf directem Wege darstellen lassen

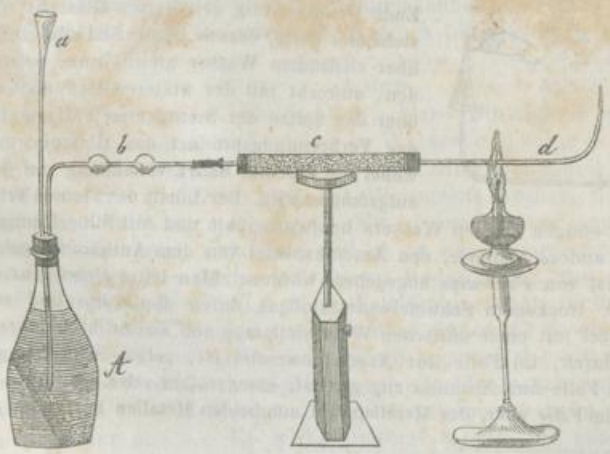
Bunsen macht ausserdem noch darauf aufmerksam, dass die Erzeugung von Kakodyloxyd ein sehr scharfes Erkennungszeichen für arsenige Säure abgeben könne und ein ebenso sicheres als einfaches Mittel darbiete, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Arsen von Antimon zu unterscheiden. Kocht man nämlich den im *Marsh*'schen Apparat erhaltenen Anflug von Arsenik mit etwas lufthaltigem Wasser, bis derselbe aufgelöst ist, und versetzt man die Auflösung mit etwas Kali und Essigsäure, so erhält man nach dem Verdampfen einen Rückstand, der, in einer Glasröhre erhitzt, den furchtbaren Geruch nach Alkarsin verbreitet. Dieser Geruch ändert sich sogleich in den nicht minder charakteristischen des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt des Röhrchens mit einigen Tropfen Zinnchlorür erwärmt. Antimonoxyd zeigt diese Erscheinung nicht. Ebenso lässt sich das Kakodyloxyd zur Entdeckung der essigsauren Salze in gemischten Flüssigkeiten benutzen, indem man dieselben mit Kalihydrat und arseniger Säure vermischt, abraucht und glüht. Der Zusatz von Kalihydrat ist nothwendig, weil das Alkarsin nur aus essigsauren Salzen mit alkalischer Basis entsteht.

Die Entstehung des Kakodyloxyds scheint darauf zu beruhen, dass sich 2 MG. des aus dem essigsauren Kali entwickelnden Essiggeistes (vgl. 72) und 1 MG. arseniger Säure wechselseitig in Kohlensäure und Kakodyloxyd zerlegen, nämlich:

$$\underbrace{2\,C^3H^6O}_{\text{Essiggeist}} + \underbrace{As^2O^3}_{\text{arsenige Säure}} = \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{C^4H^{12}As^2O}_{\text{Kakodyloxyd}}$$

Lässt man das arsenhaltige Wasserstoffgas unzersetzt durch die Röhre, deren freies Ende in eine feine Spitze ausgezogen ist, durchstreichen, und zündet es am Ausgangspunkte an, so verbrennt es mit blauer Flamme; hält man nahe an dieser letztern einen weissen Porcellanscherben, so verbrennt in Folge der dadurch bewirkten Abkühlung nur der Wasserstoff, das Arsen lagert sich auf den Scherben ab und erzeugt auf diesem einen schwarzgrauen metallischglänzenden Flecken. Sehr kleine Spuren von Arsenik reichen hin, um diese Reactionen hervorzubringen, und es gründet sich darauf die in neuerer Zeit von *James Marsh* empfohlene Methode, bei *gerichtlich* chemischen Untersuchungen die An- oder Abwesenheit des Arsens *in organischen* Gemengen zu ermitteln. Diese Methode würde in der That *auch nichts* zu wünschen übrig lassen, wenn Arsenik allein ein solches Verhalten zeigte; allein dem ist nicht so, und Antimon verhält sich ganz täuschend *ähnlich*, wie zuerst *Thomson* und später *Pfaff*, beide unabhängig von einander, bewiesen haben. Ausserdem ist auch noch zu berücksichtigen, dass bei derartigen gerichtlichen chemischen Analysen die Untersuchung selten ausschliesslich blos auf die Ermittelung des Arseniks gerichtet ist; sondern meistens die Ermittelung eines metallischen Giftes überhaupt zum Zwecke hat; und es darf daher in solchen allgemeinen Fällen der Gang, welchen man befolgt, nicht einseitig sein, sondern muss sicher und bestimmt zur Erkennung jedweden metallischen Giftes führen, ohne dass man nöthig habe, ein solches dabei in Anwendung zu bringen.

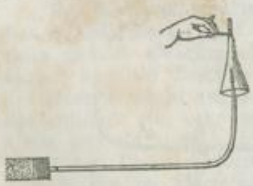
Sind aber die Fälle specieller Art, handelt es sich z. B. darum, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zink, Zinn auf Arsenik zu prüfen, so bietet allerdings die Methode von *Marsh* das kürzeste Mittel dar, um zum Ziele zu gelangen. Man bringt in das Gefäss *A* eine Stange arsenfreien Zinks, verschliesst das Glas mit einem gut passenden doppelt durchbohrten Pfropfen, durch welchen der Trichter *a* und das Glasrohr *b* durchgesteckt sind; ersterer reicht nahe bis auf den Boden der Flasche, das letztere mündet im Innern sogleich unter dem Pfropfen aus, und ist ausserhalb luftdicht mittelst Cautschuk mit dem Rohre *c*, welches mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllt ist, die zur Absorption der Feuchtigkeit bestimmt sind, verbunden. Mit der Chlorcalciumröhre steht das Rohr *d* in Ver-



bindung, es ist aus etwas starkem Glase 8 — 10 Zoll lang, 1½ — 1 Linie weit und am äusseren Ende in eine feine Spitze, deren Oeffnung den Durchmesser

einer gewöhnlichen Stricknadel hat, ausgezogen. Man giesst durch den Trichter das Glas mit der zu prüfenden Säure (die Schwefelsäure muss zu diesem Behufe mit 10 Theilen Wasser, die Salzsäure mit 5 Theilen Wasser, die Phosphorsäure mit gleichviel reiner Salzsäure und 5 Theilen Wasser vorher verdünnt sein), bis etwa 1 Zoll unter dem Pfropfen voll, hält dann die Oeffnung des Rohres *b* mittelst zwei Fingern so lange verschlossen, bis das sich entwickelnde Gas den Trichter nahe voll Flüssigkeit angefüllt hat, öffnet hierauf das Rohr durch Entfernung der Finger, und erhitzt es mittelst einer bereitstehenden brennenden Weingeistlampe an einer Stelle bis zum Glühen.

Enthält nun die der Prüfung unterworfene saure Flüssigkeit Arsenik, so wird es im Innern des Rohres oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines schwarzgrauen Metallspiegels sich ablagern: das ausströmende Gas wird bei Annäherung eines brennenden Lichtes mit blauer Flamme verbrennen, unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches; hält man sehr nahe an die Flamme einen kalten Porcellanscherben, so wird die Flamme dadurch so weit abgekühlt, dass nur der Wasserstoff verbrennt, und das Arsen zum grössten Theil in Gestalt eines schwarzgrauen Anflugs auf den Scherben sich niederschlägt. Um die volle Ueberzeugung zu erlangen, dass der schwarze Anflug wirklich Arsen ist, und von nichts anderem (z. B. Antimon) herrührt, nimmt man einen andern Scherben (oder eine weisse Untertasse, oder einen Porcellanspatel), lässt einen Tropfen destillirtes Wasser darauf fallen, kehrt den Tropfen nach unten, und hält ihn eine Weile hindurch in einer Entfernung von nahe einem Zoll gegen die Flamme. Das Metall wird unter diesen Verhältnissen oxydirt, und die arsenige Säure von dem Wasser aufgenommen. Lässt man nun daneben einen Tropfen essigsaure Silberoxydlösung fallen, und vereinigt die Tropfen mittelst eines Glasstabes, so entsteht die bekannte gelbe Trübung (§ 159) von arsenigsaurem Silberoxyd. Da, wenn der Arsenikgehalt sehr gering ist, die Reaction leicht undeutlich und unbestimmt ausfällt, so verbessert man dies leicht auf die Art, dass man ein kleines, am untern Ende trichterförmig erweitertes Glasrohr von nebenstehender Form, dessen innere Seite durch Ueberhalten über siedendem Wasser gleichförmig befeuchtet worden, aufrecht mit der weiteren Oeffnung nach unten über der Spitze der brennenden Flamme hält, damit das Verbrennungsproduct das Glasrohr durchströme wobei die arsenige Säure vollständig von dem Wasser aufgefangen wird. Der Inhalt des kleinen Trichters wird dann mit einigen Tropfen Wassers herausgespühlt und mit Silberlösung geprüft*).



Eine andere Methode, den Arsenikspiegel von dem Antimonspiegel zu unterscheiden ist von *Fresenius* angegeben worden: Man leitet einen ganz schwachen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen anwesend ist, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon zugegen ist, orangerothes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber, der Metallspiegel aus beiden Metallen bestanden hat, beide

*) Das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Körpern etc. v. *A. Duflos* und *A. Hirsch* 1842.

Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man aber nun durch die Röhre mit dem Schwefelarsen, Schwefelantimon oder mit der Mischung von beiden trockenes Chlorwasserstoffgas ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas längere Zeit darüber streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet Alles aus der Röhre; war endlich Antimon und Arsen gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Chlorantimon, das gelbe Schwefelarsenik bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Ammoniak in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel getrennt werden*) (vgl. die vorhergehende Anmerkung am Schlusse).

Mit den Metallen bildet das Arsen spröde Legirungen; das ehemals angewandte Weisskupfer (nicht mit dem jetzt üblichen Neusilber oder Argentum zu verwechseln) war eine Legirung aus Kupfer und Arsen, das Schrotblei ist eine Legirung aus Blei und 5 Proc. Arsen.

Die arzneilich angewandten arsenikalischen Präparate sind unter nachstehenden Rubriken abgehandelt:

ARSENIUM CHLORATUM.

$As^2Cl^6 = 2268{,}04.$

Synonyme Chloretum arseniosum, Butyrum s. Oleum Arsenici. *Chlorure arsenieux, Beurre arsenical.* Arseniges Chlorür, Arsenikbutter.

§ 157. *Bereitung und Eigenschaften.* Ein inniges Gemeng aus $1\frac{1}{2}$ Theil gelbem Schwefelarsenik (natürlichem Operment) und 5 Theilen Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) wird in einer Glasretorte von angemessener Grösse, welche in einer Sandkapelle ganz mit Sand bedeckt wird, und deren Hals bis fast in die Wölbung einer Vorlage ausmündet, allmälig bis fast zum Glühen des Kapellenbodens erhitzt. Durch Wechseltausch entsteht Schwefelquecksilber, welches in der Retorte zurückbleibt und Chlorarsenik, welches überdestillirt, nämlich:

$$\underset{\text{Schwefelarsen}}{As^2S^3} + \underset{\text{Sublimat}}{3\,Hg\,Cl^2} = \underset{\text{Schwefelquecksilber}}{3\,HgS} + \underset{\text{Arsenchlorür}}{As^2Cl^6}.$$

Das arsenige Chlorür ist eine farblose, klare Flüssigkeit von beträchtlichem spec. Gewichte, sinkt daher in Wasser und sogar in Schwefelsäure unter, siedet bei 132°, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und verbreitet weisse Dämpfe, lässt sich mit Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und wenigem Wasser mischen. Mit vielem Wasser längere Zeit in Berührung, oder damit erwärmt, zerlegt es sich in arsenige Säure, welche in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden fällt, und in Salzsäure; die überstehende Flüssigkeit enthält indess noch mehr Arsen, als ein gleiches Volum Wasser von arseniger Säure zu lösen vermag, so dass demnach eine gewisse Portion Chlorid unzersetzt darin enthalten sein muss. Phosphor und Schwefel lösen sich in dem arsenigen Chlorür in der Wärme in grosser Menge auf und krystallisiren beim Erkalten unverändert wieder aus. — Es wirkt äusserst ätzend und giftig.

*) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von *Fresenius*. 2te Aufl. 1843. S. 105.

ARSENIUM JODATUM.

$As^2 J^6 = 5678,58$

Synonyme. Jodetum arseniosum. *Jodure arsenieux.* Arseniges Jodür. Jodarsen

§ 158. *Bereitung und Eigenschaften.* Man bereitet diese Verbindung, indem man $5\frac{1}{2}$ Th. Jod und 1 Th. feingepulvertes Arsenmetall in einer Porzellankruke innig mischt und das Gefäss im Sandbade bis zum Schmelzen des Inhalts erwärmt und nun erkalten lässt; bei dieser Operation wird die Kruke durch Ueberstürzen einer zweiten bedeckt.

Oder man destillirt ein inniges Gemeng aus 1 Theil gelbem Schwefelarsenik (natürlichem Operment) und 9 Theilen Quecksilberjodid (rothem Jodquecksilber) aus einem passenden Destillirapparate, nämlich

$$\underset{As^2S^3}{\text{Schwefelarsen}} + \underset{3\,Hg\,J^2}{\text{Quecksilberjodid}} = \underset{3\,Hg\,S}{\text{Schwefelquecksilber}} + \underset{As^2\,J^6.}{\text{Jodarsen}}$$

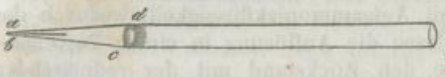
Es bildet eine feste, dunkelpurpurrothe, zuweilen auch ziegelrothe Masse von krystallinischem Bruche, welche von Wasser unter theilweiser Zersetzung aufgelöst wird.

ARSENIUM OXYDATUM.

Das Arsen liefert mit Sauerstoff, wie schon erwähnt, zwei Verbindungen, die arsenige Säure (Acidum arseniosum) und die Arsensäure (Acidum arsenicum), worin 1 MG. oder 1 Doppel-Atom Arsen mit 3 und 5 MG. Sauerstoff verbunden sind, und welche beide theils für sich, theils in Form von Salzen (Sales arseniosi oder Arseniites und Sales arsenici oder Arseniates) in arzneiliche Anwendung gekommen sind.

§ 159. *Acidum arseniosum.* Die arsenige Säure (Acide arsenieux), gewöhnlich weisses Arsenik (Arsenicum album) genannt, besteht in 100 Theilen aus 75,81 Arsen und 24,19 Sauerstoff; sie kommt natürlich vor, wird auch künstlich beim Rösten der Arsenikerze erzeugt, und kommt im Handel entweder als weisses Pulver (Giftmehl) oder als eine weisse, glasartige, spröde, zuweilen durchscheinende Masse von muschelig en Bruche (Arsenikglas) vor. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich als ein weisser geruchloser Rauch, wenn die Säure dabei mit keiner Substanz in Berührung kommt, welche reducirend auf sie einwirken könnte; ist dieses aber der Fall, z. B. wenn sie auf Kohle oder einem Eisenbleche erhitzt wird, so verbreitet sie den für die Erkennung des Arsens so sehr charakteristischen Geruch nach Knoblauch, welchen nur die Dämpfe des regulinischen Arsens entwickeln. Wird ein Körnchen arseniger Säure, dessen Gewicht kaum $\frac{1}{50}$ Gran beträgt, mit etwa der zehnfachen Menge eines Gemisches aus Aetzkalk und kleesauren Kali und ein wenig Wasser gemengt, das Gemisch scharf getrocknet, und in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre A von geringem Durchmesser vorsichtig von oben nach unten über der Wein-

geistlampe erhitzt: so wird die arsenige Säure durch das sich aus der Kleesäure entwickelnde Kohlenoxydgas zu Metall reducirt, welches sich verflüchtigt und im kälteren Theile der Röhre in Gestalt eines glänzenden dunkeln metallischen Ueberzuges sich condensirt. — Man kann auch nach der Angabe von *Berzelius* folgendermaassen verfahren: Man zieht eine Glasröhre so aus, dass der Durchmesser des ausgezogenen Theils so dick ist, wie der einer sehr starken Stecknadel, und schmilzt die ausgezogene Spitze von etwa $\frac{3}{4}$—1 Zoll Länge am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenigen Säure, die weniger als $\frac{1}{50}$ Gr. betragen kann, bringt man nun in die Spitze *a*, und darüber legt man einen ganzen Splitter Kohle, der in den mit *b c* bezeichneten Theil geschoben wird. Darauf erhitzt man die Glasröhre vorsichtig zwischen *b* und *c*, wo der Kohlensplitter liegt, und erst, wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze *a*, so dass die Dämpfe der arsenigen Säure über die Kohle streichen müssen; die arsenige Säure wird reducirt, und bildet in dem kälteren Theile der Glasröhre bei *d* einen Spiegel von schwarzem metallischen Arsen. Das Erhitzen geschieht am besten in der blossen Flamme einer Spirituslampe ohne Hilfe des Löthrohrs. Wenn die Menge der arsenigen Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug zwischen *c* und *d*; es ist jedoch leicht, das Sublimat durch die Löthrohrflamme zu einem schmalen Ringe von metallischem Ansehen zusammen zu treiben. Man schneidet nun die Spitze bei *c* ab, und erhitzt die Röhre bei *d* auf einen Augenblick in der Spiritusflamme, um sich durch die Entwickelung des knoblauchartigen Geruches zu überzeugen, dass der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsen besteht.



Vom Wasser wird die arsenige Säure nur schwierig und langsam aufgelöst, eine durch anhaltendes Kochen bereitete Auflösung, welche $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts arseniger Säure enthält, behält nach dem Erkalten ungefähr $\frac{1}{20}$ oder 5 Proc. davon zurück, während bei anhaltender kalter Digestion das Wasser kaum $1\frac{1}{2}$ Procent aufzunehmen vermag. Die Auflösung ist farb- und geruchlos; einige Tropfen davon reichen hin, einen merklichen arsenikalischen Geruch zu entwickeln, wenn man sie auf ein weissglühendes Eisenblech fallen lässt; sie röthet nur schwach Lackmuspapier. Auf nassem Wege erkennt man die arsenige Säure in dieser Flüssigkeit am unzweideutigsten durch

Schwefelwasserstoff, wovon sie gelb gefärbt wird. Wird die durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbte Flüssigkeit sich selbst überlassen, so bildet sich nach einigen Stunden, schneller beim Erwärmen, ein flokkiger gelber Niederschlag von Schwefelarsen, arseniges Sulfid = $As^2 S^3$. Dieser Niederschlag erscheint sogleich, wenn man zu der Auflösung der arsenigen Säure vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas eine geringe Menge irgend einer starken Säure, am besten Salzsäure, zugesetzt, und er ist dann noch sichtbar, wenn die Auflösung der arsenigen Säure so verdünnt ist, dass die Flüssigkeit nur $\frac{1}{100000}$ Arsenik enthält. Aetzende, kohlensaure und geschwefelte (Schwefelalkalimetalle) Alkalien lösen den Niederschlag leicht auf, und dies giebt ein leichtes Mittel an

die Hand, ihn von dem einigermaassen ähnlichen zu unterscheiden, welchen Schwefelwasserstoff in cadmiumhaltigen Flüssigkeiten erzeugt, und welcher weder in ätzenden noch in kohlensauren Alkalien löslich ist. Auch kann man damit, wie mit der arsenigen Säure, die Reductionsprobe vornehmen, wenn man ihn mit der zehnfachen Menge des Gemisches aus kleesaurem Kali und Aetzkalk mengt, das Gemenge scharf trocknet, und auf die oben angegebene Weise in einer Glasröhre erhitzt. Beträgt der durch Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit bewirkte Niederschlag nur sehr wenig, so sammle man ihn auf einem kleinen Filter, übergiesse das Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit, wodurch das Schwefelarsen aufgelöst wird, lasse die Auflösung in einem Porcellanschälchen eintrocknen, mische den Rückstand mit der reducirenden Mischung aus Kalk und kleesaurem Kali und verfahre mit dem Gemenge, wie oben angegeben. — Die Auflösung der arsenigen Säure wird ausserdem noch gefällt durch:

Kalkwasser, wenn es in Ueberschuss zugesetzt wird. Es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher arsenigsaurer Kalk ist, und sowohl in freier Säure, als auch in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen leicht sich auflöst, daher auch in ammoniaksalzehaltigen arsenikalischen Auflösungen nicht gebildet wird.

Salpetersaures Silber, zu dessen Auflösung man so viel Aetzammoniak zusetzt, dass der Anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, aber nicht mehr. Der Niederschlag, arsenigsaures Silber, ist eigelb, wird aber allmälig dunkelgrau, ist in freier Säure, freiem Ammoniak, auch in Ammoniaksalzen auflöslich. Eine Auflösung von essigsaurem Silber bringt, ohne vorherigen Zusatz von Ammoniak, denselben Niederschlag hervor. Unter allen Säuren verursacht nur Phosphorsäure unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Erscheinung. Beide Niederschläge lassen sich aber leicht folgendermaassen unterscheiden: man digerirt den fraglichen Niederschlag mit stark verdünnter Salzsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas in das saure Filtrat — war der eigelbe Niederschlag durch Phosphorsäure hervorgebracht, so bleibt die Flüssigkeit klar, höchstens wird sie nach einiger Zeit milchweiss getrübt; rührte er dagegen von arseniger Säure her, so entsteht in der sauren Flüssigkeit bald oder nach kurzer Zeit eine gelbe Trübung, und ein flockiger Niederschlag lagert sich ab. — Man kann auch den durch Silberlösung bewirkten Niederschlag auf einem Filter sammeln, durch Uebergiessen mit Aetzammoniak auflösen, die Auflösung verdunsten, mit der sehr trocknen Mischung aus kleesaurem Kali und Aetzkalk mengen und in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe vorsichtig erhitzen — man erhält einen Metallspiegel von regulinischem Arsenik, wenn der Niederschlag arsenigsaures Silber war.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht, nachdem man vorher Aetzammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt hat, ein voluminöser zeissiggrüner Niederschlag, welcher arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's Grün) ist, und sich in Säuren und Alkalien löst.

§ 160. *Sales arseniosi s. Arseniites.* Mit den oxydirten Basen bildet die arsenige Säure die arsenigsauren Salze, von denen nur

die, welche Kali, Natron oder Ammoniak zur Basis haben, in Wasser leicht löslich sind, daher auch diese arsenigsauren Alkalien in Auflösungen anderer Salze, welche eine andere Basis, als eine von den genannten enthalten, Niederschläge erzeugen, die in Wasser unlösliche Verbindung von arseniger Säure mit den respectiven Basen sind. Solche Salze sind unter andern alle Kalk-, Baryt- und Bittererdsalze, dann alle Blei-, Silber-, Kupfer- und Eisensalze *). Diese Niederschläge sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure löslich, viele auch in Ammoniak und Ammoniaksalzen. Das arsenigsaure Kupfer macht den Hauptbestandtheil mehrerer im Handel vorkommender grünen Farben aus, als des Scheele'schen-, Schweinfurter-, Mitis-, Wiener- und Kirchberger Grüns.

In den in Wasser unlöslichen, wie auch in den in Wasser löslichen arsenigsauren Salzen kann das Arsen auf trockenem und auch auf nassem Wege leicht erkannt werden. — Auf trockenem Wege erkennt man das Arsen:

α. durch den Geruch beim Erhitzen einer kleinen Probe des zu prüfenden Körpers mit kleesaurem Kali auf der Kohle vor dem Löthrohre;

β. durch die Reduction, wenn man eine kleine Probe des fraglichen Körpers mit dem 10fachen Gewichte von der sehr trocknen Mischung aus kleesaurem Kali und Aetzkalk mengt, und das Gemisch wie oben § 159 angegeben behandelt.

In der wässrigen Lösung der arsenigsauren Alkalien bringen Schwefelwasserstoff (nach vorherigem Zusatze von Salzsäure), Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd die im vorhergehenden § beschriebenen Reactionen hervor. Die in Wasser unlöslichen Salze, deren metallische Basis aus mineralsaurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, (die Metalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Erden, und ausserdem Zink, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel,) werden in Salzsäure gelöst, und nun mittelst Schwefelwasserstoff die An- oder Abwesenheit der arsenigen Säure ermittelt. Gehört jedoch die metallische Basis zu den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung fällbaren, so wird die mittelst Salzsäure bewirkte Lösung mit Aetzammoniak übersättigt, darauf ohne Rücksicht auf den etwa entstandenen Niederschlag Schwefelwasserstoff bis zur Neutralisation eingeleitet, die Flüssigkeit von dem etwaigen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat nun abermals mit Salzsäure bis zur sauern Reaction versetzt.

α. es erfolgt kein Niederschlag und die Flüssigkeit erscheint nur weisslich getrübt durch ausgeschiedenen Schwefel — in solchem Falle hat man es mit keinem arsenhaltigen Körper, folglich auch mit keinem arsenigsauren Salze zu thun.

β. es erfolgt ein gelber Niederschlag, welcher in kohlensaurem

*) Die Eigenschaft der arsenigen Säure, mit Eisenoxyd eine unlösliche Verbindung einzugehen, hat in neuerer Zeit Veranlassung gegeben, diesen an und für sich im ungelösten Zustande therapeutisch indifferenten Körper als Gegengift bei Arsenik-Vergiftungen anzuwenden, was sich auch vielseitig als bewährt erwiesen (§ 302).

Ammoniak leicht löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist — so besteht derselbe aus Schwefelarsenik.

Von den arsenigsauren Salzen sind das arsenigsaure Kali und das arsenigsaure Natron, beide in aufgelöster Form, das erstere unter dem Namen Solutio arsenicalis *Fowleri* das zweite als Aqua arsenicalis *Harlesii* als Arzneimittel in Anwendung.

1. Solutio arsenicalis *Fowleri*.

Synonyme Kali arseniosum solutum, Liquor Arsenici alkalinus, Arsenii kalicus s. potassicus solutus. *Liqueur arsenicale de Fowler. Fowler's* Arseniksolution.

Bereitung und chemisches Verhalten. Dieses Präparat wird gewonnen durch Digestion gleicher Quantitäten reiner arseniger Säure und kohlensauren Kali's mit einer gewissen Quantität Wasser, deren Grösse in den verschiedenen Dispensatorien verschieden ist, und einem kleinen Zusatz von campferhaltigem Angelikaspiritus, oder Lavendelspiritus nach dem Pariser und Londoner Codex.

Die preussische, sächsische und hessische Pharmacopöe verordnen 1 Gewichtstheil arseniger Säure auf 90 Gewichtstheilen von der gesammten Flüssigkeit. Nach Vorschrift der hamburger, schleswig-holsteinschen sowie auch der londoner und amerikanischen Pharmacopöe soll hingegen der Gehalt der Fowler'schen Solution an arseniger Säure $\frac{1}{120}$, nach der pariser $\frac{1}{200}$, nach der schwedischen $\frac{1}{96}$, nach Guibourt's Traité de Pharmacie $\frac{1}{141}$ betragen. Die baiersche Pharmacopöe schreibt ebenfalls, wie die pariser, $\frac{1}{100}$ arseniger Säure vor, weicht aber von allen übrigen darin ab, dass sie keinen aromatisch-geistigen Zusatz verordnet.

Die *Fowler*'sche Arseniksolution wird, wie im Obigen bereits angedeutet, durch erdige und metallische Salze zersetzt, nicht aber durch frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (Liquor Ferri oxydati hydratici), denn letzteres ist unvermögend, die arsenige Säure dem Alkali zu entziehen, um damit unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd zu bilden. Man muss daher als Gegenmittel bei Vergiftung mit *Fowler*'scher Solution, die in § 299. beschriebene essigsaure Eisenoxydlösung anwenden, wovon eine Unze hinreicht, um 5 Gran arseniger Säure in Form von unlöslichem arsenigsaurem Eisenoxyd auszufällen.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt die Arseniksolution an dem gelben flockigen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin hervorbringt, nachdem sie vorher durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert worden ist, und an der gelben Fällung durch Silbersolution ohne vorherige Ansäuerung. — Die gute Beschaffenheit des Mittels wird bedingt durch einen der Vorschrift genau entsprechenden Gehalt an Arsenik, was sich daraus ergiebt, dass die einem Grane arseniger Säure entsprechende Menge von der Solution durch 52 Grane einer Auflösung von salpetersaurem Silber, worin in 100 Theilen $6\frac{1}{2}$ Theil Silbersalz enthalten sind, so vollständig ausgefällt wird, dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch einen neuen Zusatz von der Silbersolution keine weitere gelbe Trübung erleidet. — Das Gegentheil verräth einen grösseren Gehalt an Arsenik als gesetzlich vorgeschrieben.

2. Aqua arsenicalis *Harlesii*.

Synonyme. Solutio Natri arseniosi s. Sodae arseniosae, Arseniis natricus s. sodicus solutus. *Eau arsenicale d'Harles, Solution d'Arsenite de Soude Harles's* arsenikalisches Wasser, arsenigsaure Natronsolution.

Bereitung und Eigenschaften. 30 Grane arsenige Säure werden mit eben soviel trockenem kohlensaurem Natron und 6 Unzen destillirtem Wasser digerirt und

nach geschehener Auflösung so viel Zimmtwasser zugesetzt, dass das Ganze 8 Unzen beträgt. Die Flüssigkeit enthält $\frac{1}{128}$ arsenige Säure.

In Bezug auf chemisches Verhalten und Erkennung gilt davon dasselbe, als von dem vorhergehenden Mittel.

§ 161. *Acidum arsenicum.* Die Arsensäure (Acide arsénique) ist die Verbindung von Arsen mit der grössten Menge Sauerstoff, sie enthält nämlich in 100 Theilen 65,28 Arsen und 34,72 Sauerstoff; sie wird erhalten indem man in einer geräumigen Porzellanschale 8 Theile gepulverte arsenige Säure mit 4 Theilen Salzsäure von 1,12 übergiesst, im Sandbade erhitzt und nun allmälig 24 Theile Salpetersäure von 1,20 zusetzt. Die Auflösung wird concentrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Die trockne Masse zerfliesst mit etwas Wasser übergossen nach einigen Tagen zu einer syrupdicken, farb- und geruchlosen Flüssigkeit. Diese wässrige Auflösung reagirt stark sauer und entwickelt auf weissglühendes Eisenblech oder auf glühende Kohle getröpfelt den dem Arsen eigenthümlichen Knoblauchgeruch. — Auf nassem Wege sind ausserdem noch für die Arsensäure die besten Erkennungsmittel:

Schwefelwasserstoff, es bringt darin einen blassgelben Niederschlag von Schwefelarsenik (Arsensulfid $= As^2S^5$) hervor. Wenn die wässrige Auflösung der Arsensäure sehr verdünnt ist, so zeigt sich der eben erwähnte Niederschlag erst nach mehren Stunden, schneller aber wenn man die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, oder wenn man die Arsensäure vorher durch schwefelige Säure zu arseniger Säure reducirt hat, in welchem letzteren Falle aber der Niederschlag arseniges Sulfid ($= As^2S^3$) ist. Der Niederschlag zeigt genau dasselbe Verhalten, welches S. 199 näher beschrieben worden ist.

Kalkwasser im Ueberschuss. Der weisse Niederschlag (arsensaurer Kalk $= CaOAs^2O^5$) ist in freier Säure so wie in Ammoniaksalzen auflöslich.

Essigsaures oder salpetersaures Silberoxyd, zu dessen Auflösung man soviel Aetzammoniak zugesetzt hat, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Der Niederschlag (arsensaures Silberoxyd $= AgOAs^2O^5$) ist braunroth und wird von freier Säure und Aetzammoniak aufgelöst.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Der Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd $= CuOAs^2O^5$) ist blassgrünlich blau, in Säuren und Alkalien löslich.

§ 162. *Sales arsenici s. Arseniates.* Aus der Vereinigung der Arsensäure mit den oxydirten Basen gehen die arsensauren Salze hervor, von denen bei Abwesenheit von überschüssiger Säure nur diejenigen in Wasser löslich sind, welche Kali, Natron und Ammoniak zur Basis haben, daher die Auflösungen dieser letzteren auch durch alle Salze gefällt werden, welche eine alkalische Erde, eigentliche Erde, oder irgend ein basisches Schwermetall zur Grundlage haben. — Man erkennt die arsensauren Salze, sowohl die in Wasser löslichen als auch die unlöslichen, auf trocknem und auch auf nassem Wege ganz in derselben Weise, wie die arsenigsauren. Die Reactio-

nen sind dieselben, ausgenommen, dass der Silberniederschlag nicht eigleb, sondern braunroth, der Kupferniederschlag nicht zeisiggrün, sondern blassgrünlichblau erscheint, wie schon im Vorhergehenden angegeben ist.

Von arsensauren Salzen sind das arsensaure Natron (Aqua arsenicalis *Pearsonii*) das arsensaure Ammoniak (Aqua arsenicalis *Bietii*) beide in anfgelöster Form, und das arsensaure Eisenoxydoxydul (Ferrum arsenicum oxydulatum) als Heilmittel in Anwendung gekommen, daher das Wesentliche in Bezug auf ihre Bereitung u. s. w. hier nachfolgt.

1. Aqua arsenicalis *Biettii.*

Synonyme. Solutio s. Liquor Ammonii arsenici s. Arseniatis ammonici, Ammonium arsenicum solutum, Arsenias ammonicus solutus. *Eau arsenicale de Biette, Solution d'Arseniate ammonique* Biett's arsenikalische Tropfen, arsensaure Ammoniaksolution.

Bereitung und Eigenschaften. Man bereitet sich zuerst arsensaures Ammoniak, indem man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Arsensäure so lange concentrirte Aetzammoniakflüssigkeit unter Umrühren zusetzt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, das Ganze dann klar abfiltrirt und das Filtrat in einer wohlbedeckten flachen Porzellanschaale an einem lauwarmen Orte der freiwilligen Verdampfung überlässt. Nach einigen Tagen werden sich schöne grosse Krystalle von neutralem arsensauren Ammoniak ($H^2O\ 2\ N^2H^8O + As^2O^5$), deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist, gebildet haben; sie werden zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt, da sie sonst Ammoniak verlieren und in saures arsensaures Ammoniak übergehen. Behufs der Darstellung der obigen arsenikalischen Solution wird ein Gran von diesem Salze, welches in 100 Theilen 65,26 Arsensäure enthält, in einer Unze destillirten Wassers aufgelöst. Der Arsengehalt derselben ist also nahe $\frac{1}{800}$.

2. Aqua arsenicalis *Pearsonii.*

Synonyme. Solutio Natri arsenici s. Arseniatis natrici s. sodici, Aqua natri arseniati, Arsenias natricus s. sodicus solutus. *Solution* ou *Liqueur arsenicale de Pearson, Solution d'Arseniate de Soude.* Pearson's arsenikalische Tropfen, arsensaure Natronsolution.

Bereitung. Eine verdünnte wässrige Lösung von Arsensäure wird mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zum geringen Ueberschuss versetzt und die Auflösung hierauf zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle ($H^2O\ 2\ NaO + As^2O^5 + 24\ H^2O$) lässt man in warmer Luft zu Pulver zerfallen und bewahrt dieses in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Ein Gran davon giebt mit einer Unze destillirten Wassers die Aqua arsenicalis, worin nahe $\frac{1}{700}$ Arsen enthalten ist.

3. Ferrum arsenicum.

Synonyme. Ferrum arsenicum oxydulato-oxydatum. Arsenias ferrico-ferrosus. *Arseniate* ou *Sousarseniate ferreux.* Basisch-arsensaures Eisenoxyd-oxydul.

Bereitung. Man setzt zu einer verdünnten Lösung von neutralem Eisenchlorür aufgelöstes neutrales arsensaures Natron oder Ammoniak so lange, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird. Der Niederschlag ist arsensaures Eisenoxydul ($2\ FeO + As^2O^5$), welches an der Luft allmälig eine schmutzig grüne Farbe annimmt,

indem es durch Absorption von Sauerstoff in ein basisches Oxyd-oxydulsalz übergeht, dem jene Farbe eigenthümlich ist. Dieselbe Verbindung kommt krystallisirt im Mineralreich vor und führt den Namen Skorodit, wegen des knoblauchartigen Geruchs, den dieselbe beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme ausstösst. *Berzelius* giebt dafür die Formel $(2\ FeO + As^2O^5) + (2\ Fe^2O^3 + As^2O^5 + 12\ H^2O)$.

ARSENIUM SULFURATUM.

§ 163. Die in den Officinen und im Handel unter den Namen rothes und gelbes Arsenik (Arsenicum rubrum et flavum) vorkommenden arsenikalischen Körper sind Verbindungen von Arsen mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen, enthalten aber auch zuweilen, wenn sie künstlich dargestellt werden, arsenige Säure beigemengt.

Das rothe Schwefelarsenik (Sandarach, Rubinschwefel) führt bei den Mineralogen den Namen Realgar und wird auch auf den Hüttenwerken durch Destillation des harten Arsenikkieses künstlich dargestellt. Das natürliche ist krystallisirt in gelbrothen durchscheinenden Krystallen, das künstliche bildet eine rubinrothe, durchsichtige oder auch nur durchscheinende glasige Masse, von glänzendem muscheligen Bruch. Es besteht aus gleichen Atomen Arsen und Schwefel (As^2S^2) und stellt daher eine Schwefelungsstufe des Arsens dar, wofür keine entsprechende Oxydationsstufe bekannt ist, zeigt aber ebenfalls das Verhalten einer Sulfosäure, daher die systematische Bezeichnung unterarseniges Sulfid (Sulfidum hypoarseniosum).

Das gelbe Schwefelarsenik (Rauschgelb) wird von den Mineralogen und auch im Handel Operment (Auri pigmentum) genannt; es ist die der arsenigen Säure entsprechende, ebenfalls als Säure sich charakterisirende Schwefelungsstufe des Arsens, daher der systematische Name arseniges Sulfid (Sulfidum arseniosum $= As^2S^3$) und entsteht bei der Zersetzung von aufgelöster arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff, ebenso auch beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit arseniger Säure, wobei jedoch immer ein arsenige Säure haltiges Product gewonnen wird. Das natürliche Operment bildet blättrige, sehr spaltbare, glänzende durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe.

Beide eben beschriebene Schwefelverbindungen des Arsens sind beim Erhitzen leicht schmelzbar und flüchtig, verbrennen aber bei Luftzutritt zu schwefeliger und arseniger Säure, sie werden nur von Königswasser, nicht von Salzsäure vollständig aufgelöst; von Aetzkalilauge wird die letztere vollständig unter wechselseitiger Zersetzung zu arsenigsaurem Kali und arsenschwefeligem Schwefelkalium, die erstere unvollständig mit Hinterlassung eines schwärzlichbraunen Rückstandes ($As^{12}S$) aufgelöst. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich. Die künstlich, gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von weissem Arsenik und Schwefel, bereiteten Producte enthalten, wie bereits mehrfach erwähnt, stets etwas arsenige Säure eingemengt, treten daher, mit Wasser behandelt, solchem arsenige Säure ab, und wirken nicht minder giftig als diese. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung

gebracht, entwickeln sie Arsenwasserstoffgas haltiges Wasserstoffgas, was mit den natürlichen Verbindungen nicht der Fall ist.

Man erkennt das rothe und gelbe Schwefelarsenik am leichtesten auf trockenem Wege: nämlich:

α. in einer schmalen an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe gelinde erhitzt, schmelzen beide zu einer rubinrothen Flüssigkeit, geben einen gelben Rauch und sublimiren als ein durchsichtiger, rother oder gelber Beschlag;

β. mit der 10—20fachen Menge von der reducirenden Mischung aus gleichen Theilen kleesauren Kali's und Aetzkalk gemischt, und in einer schmalen an einem Ende verschlossenen Glasröhre nach und nach von oben herab der Löthrohrflamme ausgesetzt, wobei man das Röhrchen am oberen Ende mittelst eines umwickelten Papierstreifens in schräger Lage hält, liefern beide oberhalb der erhitzten Stelle einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Arsen.

ATROPIUM.

Synonyme. Atropina. *Atropine.* Atropin.

§ 164. *Vorkommen und Bereitung.* Mit diesem Namen hat man den in den Blättern und Wurzeln von Atropa Belladonna enthaltenen giftigen alkalischen Grundstoff bezeichnet, welcher daraus durch eine etwas umständliche Operation isolirt werden kann. Die Darstellung geschieht am besten aus der Wurzel; *Man* befolgt zu diesem Behufe folgendes Verfahren: 24 Theile trockener Belladonnawurzeln werden höchst fein gepulvert, mit 60 Theilen Weingeist von 86—90 Procent mehrere Tage digerirt, stark ausgepresst, diess nochmals mit einer gleichen Menge desselben Weingeistes wiederholt, die vereinigten und filtrirten Tincturen mit 1 Theil pulverig trockenem Kalkhydrat durch Anreiben hinreichend vermengt, während 24 Stunden öfters geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise bis zum geringen Ueberschuss versetzt, die vom entstandenen Gyps abgeschiedene Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas mehr abdestillirt, der Rückstand mit 6—8 Theilen reinen Wassers verdünnt, und das Ganze sehr gelinde bis zur Verdunstung allen Weingeistes erwärmt, die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte, und bis auf $3\frac{1}{2}$ bis 2 Theile vorsichtig eingeengte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, am besten in flachen Gefässen, tropfenweis und unter gelindem Umrühren der Flüssigkeit so lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt wird, und nun einige Stunden in Ruhe gelassen, um vorweg ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches der geistigen Lösung ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist, die abgegossene Flüssigkeit wird noch weiter mit aufgelöstem kohlensaurem Kali versetzt, so lange sie noch getrübt wird, dann sich selbst überlassen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Mischung gallertartig geworden, und zeigt nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Umrühren sinkt die Masse zusammen, sie wird

auf ein Filter gegeben, der Inhalt des Filters durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser zu einem Teige zerrieben, abermals durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt, getrocknet, in seinem fünffachen Gewichte Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt, in ihr 6—8faches Volum reines Wasser ausgegossen und der überflüssige Weingeist verdunstet. Nach 12—24 Stunden findet sich das Atropin, bei einem richtigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser, büschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es schmutziger und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspülen mit wenigem Wasser wird es auf Fliesspapier gelegt und getrocknet. Die erhaltenen Krystalle noch einmal in dieser Weisse mit Alkohol und Wasser behandelt geben ein fast weisses und regelmässig krystallisirtes Alkaloïd. — 12 Unzen Belladonnawurzeln geben nur eine Ausbeute von etwa 20 Gran reinem Atropin.

§ 165. *Eigenschaften.* Das reine Atropin erscheint entweder krystallisirt dem schwefelsauren Chinin ähnlich, oder in Gestalt einer durchsichtigen, farb- und formlosen Masse; es ist geruchlos, von höchst widerlich bitterm und etwas scharfen Geschmack, mit lang anhaltendem gleichsam metallischen Nebengeschmack, es ist luftbeständig, schmilzt in gelinder Wärme, ohne sich zu verflüchtigen, weiter erhitzt wird es zersetzt. Es ist in Wasser wenig löslich, leichter in Aether und besonders leicht in absolutem Alkohol. Mit den Säuren bildet es leicht lösliche Salze, deren wässerige Lösung, so wie die des reinen Atropins selbst, durch Jodtinktur kermesbraun, durch Gallustinktur weiss, durch Goldlösung citrongelb und durch Platinchlorid isabellfarben gefällt wird.

Das Atropin vereinigt in ausgezeichnetem Grade die giftigen Eigenschaften der Belladonna, und verursacht, aufs Auge gebracht, eine starke Erweiterung der Pupille.

AURUM.

Au. = 1243,01.

Synonyme. Sol. *Or.* Gold.

§ 166. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Gold kommt im Mineralreich nur gediegen vor und zwar sowohl in selbstständigen grössern oder kleineren Massen, als auch eingesprengt in älteren und neueren Gebirgsarten. Das gediegene Gold ist indess meistens mehr oder weniger silberhaltig. Das sogenannte Schrifterz ist eine silberhaltige Legirung von Gold mit Tellur. Chemisch-reines Gold stellt man aus kupferhaltigem (Louisd'or) oder aus silberhaltigen (Dukaten) Golde dar durch Auflösen desselben in einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser), Eindampfen der Auflösung, um die überschüssige Säure zu entfernen, Wiederauflösen in Wasser und Vermischen der Flüssigkeit mit einer Auflösung von Eisenchlorür. Das Gold wird reducirt und scheidet sich metallisch als ein braunes Pulver aus, während das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeht. Das fein zertheilte Gold wird in einem Filter von geglättetem Filtrirpapier ge-

sammelt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit reinem Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. Es stellt in diesem Zustande das Aurum divisum s. Pulvis Auri dar. Will man es in zusammenhängenden Stücken haben, so wird es mit Borax und Salpeter in einem Tiegel geschmolzen.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche an der Luft keine Veränderung erleidet, besitzt ein spec. Gew. = 19,5, ist weich, sehr geschmeidig und unter allen Metallen am dehnbarsten. Es schmilzt noch weit schwerer als Silber und Kupfer, aber leichter als Platin; sein MG. ist = Au^2 = 2486,02. Es wird weder von Schwefelsäure, noch von Salz- und Salpetersäure aufgenommen, wohl aber von einem Gemenge dieser beiden letzteren, welches daher auch den Namen Königswasser, Goldscheidewasser führt. Das eigentliche Lösungsmittel des Goldes in diesem Gemeng ist Chlor, welches durch Einwirkung der Salpetersäure aus der Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) entbunden wird. Das Gold ist in dieser Auflösung als Goldchlorid enthalten. An der Luft bleibt das Gold bei jeder Temperatur unverändert, und verbindet sich unmittelbar unter keinen Verhältnissen mit Sauerstoff, mittelbar können jedoch zwei bestimmte Sauerstoffverbindungen desselben hergestellt werden (vgl. u.), welche indess beide keine basischen Eigenschaften besitzen.

Das regulinische Gold wird in der Heilkunde im Zustande von Blattgold (Aurum foliatum), theils zum Ueberziehen der Pillen, theils als Beimengung zu gewissen Magistralpulvern angewandt und muss zu diesem Behufe frei von Kupfer sein. Auch das fein zertheilte Gold (Aurum divisum) ist als Heilmittel in Anwendung gekommen und wird zu diesem Behufe wie oben angegeben dargestellt. — Nach Vorschrift der französischen Pharmacopöe soll das Goldpulver durch inniges Verreiben von Blattgold mit schwefelsaurem Kali und nachheriges Auswaschen des Kalisalzes bereitet werden.

§ 167. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Gold an der Farbe und an der Unlöslichkeit in reiner Salpetersäure. — Die Abwesenheit des Kupfers wird erkannt, wenn man das zu untersuchende Gold in einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure löst, wobei gewöhnlich etwas Chlorsilber zurückbleibt, die Auflösung eindampft, um die überschüssige Säure zu verjagen, dann mit etwas reinem Wasser aufnimmt, und mit einem Zusatze von Kleesäure erwärmt, wodurch alles Gold unter Entwicklung von Kohlensäuregas metallisch in feinen gelben Lamellen abgeschieden wird; die vom Golde getrennte Flüssigkeit darf nun durch Schwefelwasserstoffgas weder vor noch nach der Neutralisation mit Ammoniak irgend eine Trübung erleiden, gegenfalls sind fremde Metalle vorhanden.

§ 168. *Verhalten der Goldlösung gegen Reagentien.* Die Auflösung des Goldes in Königswasser (Goldchlorid) zeigt gegen gewisse Reagentien nachstehendes charakteristisches Verhalten:

Kaustische fixe Alkalien bewirken in Goldlösungen beim vorsichtigen Zumischen einen hellgelben Niederschlag (Goldoxydkali), welcher sich im überschüssigen Alkali wieder auflöst; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung etwas grünlich, und es setzt sich dann ein unbedeutender Niederschlag ab, welcher fein zertheiltes metallisches Gold

ist, dessen Reduction durch die in der Auflösung des Alkalis enthaltene kleine Menge organischer Materien verursacht wird.

Kohlensaure fixe Alkalien sind ohne Wirkung.

Aetzendes und kohlensaures Ammoniak veranlassen einen gelben Niederschlag, welcher eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak und Wasser (Ammoniumoxyd) ist, in früheren Zeiten als Arzneimittel angewandt wurde und Knallgold (Aurum fulminans) genannt wird, wegen seiner Eigenschaft mit starkem Knall zu detoniren, wenn es bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt oder heftig gerieben wird.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelgold der im überschüssigen Schwefelammonium löslich ist. — Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldauflösung, so wird das Gold metallisch wiederhergestellt; überhaupt wird die Reduction des Goldes aus seiner Auflösung durch viele Körper sehr leicht bewirkt und hierauf muss besonders bei der medicinischen Anwendung des Goldes Rücksicht genommen werden. — Solche reducirende Wirkung bringen unter anderen hervor: Kohle, Phosphor, Metalle, vegetabilische Säuren und deren Salze, Alkaloide, Tinkturen und Extrakte, besonders unter gleichzeitigem Einfluss von Wärme und Licht, ferner Eisen-, Zinn- und Quecksilberoxydulsalze. Am ausgezeichnetesten ist aber die Wirkung des Zinnsesquioxydes, worauf dessen Anwendung als Erkennungsmittel des Goldes in einer Flüssigkeit beruht. Eine Zinnauflösung nämlich, welche Zinnoxydul und Zinnoxyd enthält, bringt in sehr verdünnten Auflösungen des Goldes eine purpurrothe Färbung hervor, und allmälig sammelt sich ein brauner Niederschlag, welcher unter dem Namen Cassiuspurpur (Purpura Cassii, Aurum stannatum *)) bekannt ist, und aus Gold und Zinn in einem noch nicht genau ausgemittelten Verbindungszustande besteht. Die Oberhaut und andere thierische und vegetabilische Theile werden von der Goldlösung ebenfalls purpurn gefärbt. —

*) Der Goldpurpur wird am schönsten erhalten, wenn man 10 Theile geraspeltes reines Zinn in der Siedehitze in der hinreichenden Menge reiner Salzsäure auflöst, die Auflösung in 2 Portionen theilt, die eine Portion in eine Flasche mit dichtschliessendem Stöpsel giesst, die andere aber in einem flachen, gegen Staub geschützten Gefäss dem Zutritte der Luft so lange aussetzt, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen verdünnte Goldlösung ungetrübt lässt. Wenn der Zeitpunkt eingetreten ist, wird die in dem verschlossenen Glase befindliche Zinnchlorürlösung zugemischt. Anderseits löst man 8 Theile reines Gold in Königswasser auf, versetzt die Lösung mit 8 Theilen Kochsalz, lässt zur Trockne verdunsten und löst den Rückstand, dessen Ueberschuss an Säure verjagt ist, in 200 mal so viel Wasser auf, als der Goldgehalt beträgt. Man giesst die abgelagerte Flüssigkeit in ein Becherglas klar ab und giesst nun unter fortdauerndem Umrühren und in einem Strahle die Zinnsequichlorürlösung, nachdem man sie vorher ebenfalls stark verdünnt hat, hinein. Man bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und stellt es ruhig zur Ablagerung, welche sehr langsam erfolgt, bei Seite, worauf man filtrirt. Der auf diese Art gewonnene Goldpurpur ist in Aetzammoniak mit gleicher Farbe löslich und scheint seiner Zusammensetzung nach zinnsaures Goldoxydul ($Au^2O\,4\,SnO^2$) zu sein.

AURUM CHLORATUM.

§ 169. Das Gold vereinigt sich mit Chlor zu Goldchlorid (Chloridum auricum = Au^2Cl^6) und Goldchlorür (Chloretum aurosum = Au^2Cl^2). Keine von beiden Verbindungen ist für sich allein officinell, wohl aber Verbindungen des ersteren mit Chlorwasserstoff (Aurum chloratum acidum) und mit Chlornatron (Aurum muriaticum natronatum).

I. Aurum chloratum acidum.

Synonyme. Aurum muriaticum purum s. acidum, Chlorhydras auricus. *Muriate* ou *Hydrochlorate d'or.* Salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Chlorgold, Kochsalzfreies salzsaures Gold.

§ 170. *Bereitung und Eigenschaften.* Dukatengold (Gold mit sehr geringem Silbergehalte) wird in einem kleinen Kolben mit dem achtfachen Gewichte einer Mischung aus 3 Theilen officineller reiner Salzsäure und 1 Theil officineller reiner Salpetersäure in gelinder Wärme digerirt, die goldgelbe Flüssigkeit von dem wenigen gleichzeitig gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und in einer Porzellanschaale über der Weingeistlampe verdunstet, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einen kalten Körper gebracht, krystallinisch erstarrt. Man nimmt hierauf das Schälchen vom Feuer und rührt den Inhalt kalt, wobei das Ganze zu einer goldgelben aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehenden Salzmasse erstarrt, welche eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoff ist = $Au^2Cl^6 + 3H^2Cl^2$. Lässt man diese Krystalle von Neuem schmelzen und dampft so lange ab, bis sich Chlor zu entwickeln anfängt, so ist aller Chlorwasserstoff entwichen und die schmelzende Masse enthält nun bloss Goldchlorid, welches beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse erstarrt, die an der Luft zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zerfliesst. Wird die Erhitzung des schmelzenden Goldchlorid's bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns gesteigert, und dabei so lange erhalten, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, so ist es nun in Goldchlorür verwandelt, welches gelblich weiss erscheint und in kaltem Wasser unlöslich ist, doch wird es davon allmälig in Gold und Goldchlorid zerlegt; kochendes Wasser bewirkt diese Zerlegung sogleich.

Das chlorwasserstoffsaure Chlorgold ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und zerfliesst sogar in feuchter Luft. Wird die wässrige Lösung mit Aether digerirt, so nimmt dieser das Goldchlorid zum Theil auf; die gelbgefärbte ätherische Flüssigkeit schwimmt dann auf der fast entfärbten wässrigen Flüssigkeit, welche die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen hat.

§ 171. *Erkennung und Prüfung.* Das chlorwasserstoffsaure Chlorgold verhält sich gegen Reagentien genau so, wie in § 168. von der Goldauflösung angegeben ist, und kann an diesem Verhalten leicht erkannt werden.

Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Auflöslichkeit in absolutem Alkohol;

b. aus der vollständigen Entfärbung der wässerigen Lösung beim Erwärmen mit etwas Kleesäure, so dass die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit, weder vor, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung oder Trübung erleidet.

II. Aurum chloratum natronatum.

Synonyme. Aurum muriaticum Ph. Bor., Aurum muriaticum natronatum. *Muriate d'Or et de Soude* Kochsalzhaltiges salzsaures Gold.

§ 172. *Bereitung und verschiedene Arten desselben.* Wird zu einer Goldauflösung so viel reines Kochsalz zugesetzt, dass davon 3 Theile auf 10 Theile metallischen Golds kommen, und das Ganze langsam verdunstet, so schiesst ein goldgelbes Salz in langen prismatischen Krystallen an, welche eine wasserhaltige Verbindung von Goldchlorid mit Chlornatrium = $Na\,Cl^2 + Au^2\,Cl^6 + 4\,H^2O$ (14,68 Chlornatrium, 76,32 Chlorgold und 9 Wasser) also Chlorauras natricus sind, sich in Wasser und Weingeist lösen und in trockner Luft unverändert bleiben. Aether zieht daraus das Chlorgold aus und lässt das Chlornatrium zurück. Dieses Präparat ist das von *Figuier* und *Chrestien* als Arzneimittel empfohlene Goldsalz und führt als solches den Namen *Figuier's* Goldsalz (Aurum muriaticum natronatum crystallisatum s. Sal Auri *Figuieri*). — Das Aurum muriaticum Ph. Bor. (Aurum muriaticum natronatum inspissatum, Sal Auri *de Gozzi*) ist ein Gemeng aus letzterem Salz und überschüssigem Kochsalz, denn es enthält auf 6 Theile metallischen Goldes oder 10 Theile reinen salzsauren Goldes 10 Theile Kochsalz. Es ist daher in Aether und absolutem Alcohol nicht vollkommen löslich. — Der Murias Auri et Sodae Ph. Austr. enthält auf einen Theil reinen salzsauren Goldes 10 Theile Kochsalz, ist also nur $\frac{1}{10}$ so stark, als das Präparat der preussischen Pharmacopöe. Das Präparat des Hamburger Codex, der hannöverschen, sächsischen und schleswigschen Pharmacopöen kommt mit dem preussischen überein; die kurhessische Pharmacopöe schreibt auf 10 Theile Gold 9 Theile Kochsalz vor, und es enthält somit dieses Präparat nahe $\frac{1}{3}$ mehr Gold, als das vorhergehende.

§ 173. *Erkennung und Prüfung.* Das kochsalzhaltige Chlorgold kann rücksichtlich des Goldgehaltes an denselben Erscheinungen erkannt werden, durch welche das Gold im aufgelösten Zustande sich charakterisirt (vgl. § 168.) — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus einem die gesetzliche Menge nicht übersteigenden Kochsalzgehalte, was man daran erkennt, das absoluter Alkohol oder Aether nicht mehr als die Hälfte ungelöst zurücklässt.

b. aus der vollständigen Entfärbung der wässerigen Lösung beim Erwärmen mit etwas Kleesäure, so dass die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit weder vor, noch nach der Neutralisation mit Aetzammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung oder Trübung erleidet.

AURUM CYANATUM.

$Au^2\,Cy^6$

Synonyme. Aurum cyanogenatum, Cyanetum s. Cyanidum auricum, Aurum hydrocyanicum s. borussicum. *Cyanure d'Or.* Goldcyanid, blausaures Gold.

§ 174. *Bereitung und Eigenschaften.* Die als Heilmittel in Anwendung gekommene Cyangoldverbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Goldchlorid, und wird erhalten, indem man zu

einer Auflösung von Goldchlorid in Wasser aufgelöstes Cyankalium bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und darauf aufgelöstes Quecksilberchlorid so lange zusetzt, als noch eine Trübung dadurch bewirkt wird. Der hierdurch entstehende gelbe Niederschlag ist Cyangold, welches als Cyangold-Cyankalium in der Lösung enthalten war. Durch Zusatz von Quecksilberchlorid wird diese lösliche Doppelverbindung zersetzt, wobei sich Cyanquecksilber und Chlorkalium bildet, und das an sich unlösliche Cyangold, welches mit keinem der beiden letzteren eine lösliche Verbindung eingeht, wird abgeschieden.

Das Goldcyanid ist ein geschmack- und geruchloses, blassgelbes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich, in einer Auflösung von Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löslich und zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, Cyan und Gold, das erstere entweicht als Gas, das letztere, $71\frac{1}{2}$ Proc. betragend, bleibt zurück.

AURUM IODATUM.

$Au^2 J^2$

Synonyme. Jodetum aurosum, Protojodetum s. Protojoduretum Auri. *Protojodure d'or.* Goldjodür.

§ 175. *Bereitung und Eigenschaften.* Eine dem Goldchlorid entsprechende Jodverbindung (Goldjodid, Joduretum s. Jodidum auricum) ist in isolirter Form noch nicht dargestellt worden, wohl aber in Verbindung mit Jodalkalimetallen z. B. Jodkalium. Das Goldjodür fällt mit Jod gemengt nieder, wenn man eine Auflösung von Jodkalium zu einer Goldchloridlösung zusetzt, wobei man einen Ueberschuss des ersteren vermeidet, nämlich

$$\underset{\text{Jodkalium}}{3\,Ka\,J^2} + \underset{\text{Goldchlorid}}{Au^2\,Cl^6} = \underset{\text{Chlorkalium}}{3\,Ka\,Cl^2} + \underset{\text{Goldjodür}}{Au^2\,J^2} + \underset{\text{Jod}}{2\,J^2}.$$

Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, behandelt den Bodensatz zuerst mit Weingeist und dann mit Wasser, um das eingemengte Jod zu entfernen, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn.

Das Goldjodür ist ein gelbes Pulver, ohne Geruch (wenn es frei von anhängendem Jod ist) und Geschmack, unlöslich in Wasser, Weingeist und Säuren, wird von den Alkalien, welche das Jod aufnehmen und regulinisches Gold zurücklassen, zersetzt. Jodkaliumlösung nimmt daraus Goldjodid auf und lässt Gold zurück. Beim Erhitzen in der Glasröhre entweichen violette Joddämpfe und Gold (61 Procent) bleibt zurück.

AURUM OXYDATUM.

$Au^2 O^3$

Synonyme. Oxydum Auri s. auricum, Acidum auricum, Calx Auri. *Peroxyde d'or, Oxyde aurique.* Goldoxyd, Goldsäure.

§ 176. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese Sauerstoffverbindung ist die höchste Oxydationsstufe des Goldes, welche im ausgezeichneten Grade die Eigenschaften einer Säure besitzt. Die Darstellung

von reinem Goldoxyd ist daher auch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; denn das mittelst eines Alkalis aus seiner Auflösung in Königswasser niedergeschlagene Goldoxyd behält immer etwas von dem Fällungsmittel zurück, welches sich durch Aussüssen mit Wasser nicht entfernen lässt. Das beste ist, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, gebrannte Magnesia in sehr geringem Ueberschuss zuzusetzen (auf 5 Theile reines Goldchlorid 1 Theil Magnesia), und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit Talkerde niedergeschlagen und eine geringe Menge davon bleibt als goldsaure Talkerde in der Flüssigkeit. Der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, so lange das Abfliessende beim Zusatz von Salzsäure eine gelbe Farbe annimmt, worauf der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxydes auszieht, der grösste Theil aber als ein helles röthlichgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxydes ist, ungelöst zurückbleibt. — Wendet man die Salpetersäure concentrirt an, so wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und ist dann wasserfrei.

Das Goldoxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkalien, mit den es sich zu goldsauren Salzen (Aurates) vereinigt; sogar Goldoxyd und alkalische Chloride (z. B. Chlorkalium) zerlegen sich in goldsaures Alkali und Chlorgold-Chloralkalimetall. Mit Ammoniak liefert es das höchst gefährliche Knallgold ($N^2H^8O + Au^2O^3$). Die Verwandtschaft des Goldoxyds zu Ammoniak ist so gross, dass es dieses den stärksten Säuren entzieht, z. B. der Schwefelsäure, wenn man Goldoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt.

Beim längeren Aufbewahren zerlegt sich das Goldoxyd allmälig in regulinisches Gold und Sauerstoff, besonders schnell geht diese Zerlegung vor sich, wenn es dem Zutritt des Lichtes ausgesetzt ist.

AZOTUM.

N = 88,518.

Synonyme. Nitrogenium, Zoogenium, Aër phlogisticatus. *Azote.* Stickstoff.

§ 177. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Stickstoff ist als Hauptbestandtheil der zum Leben unentbehrlichen atmosphärischen Luft, der meisten Nahrungsmittel und vieler, besonders aber der energisch wirksamen, Heilmittel für die medicinische Chemie von vorzüglichem Interesse. Im Mineralreiche ist der Stickstoff nur in den natürlich vorkommenden salpetersauren Salzen und den natürlichen Ammoniakverbindungen enthalten; doch entwickeln auch einige Mineralquellen denselben gasförmig; unter den Pflanzenstoffen sind es besonders die Saamen, welche Stickstoff in reichlicher Menge enthalten, und ihrem bedeutenden Gehalt an Stickstoff verdanken die Saamen der Cerealien ihre in so hohem Grade nährenden Eigenschaften. Vorzüglich aber im Thierreiche ist der Stickstoff heimisch; das Fett und einige andere thierische Substanzen ausgenommen, enthalten alle andern organisch-thierischen Producte diesen Körper, so dass er als ein zum Bestehen des thierischen Lebens unentbehrlicher Grundstoff betrachtet werden kann, für welchen die Benennung Zoogen gewiss angemessene

und bezeichnender ist, als Azot, was mehr auf ein dem Leben durchaus feindliches Princip, wie z. B. Arsen, passt. Aller Stickstoffgehalt des thierischen Körpers stammt übrigens aus den festen und flüssigen Nahrungsmitteln her, nicht aber aus der Luft, denn es haben Versuche dargethan, dass Thiere, welche nur mit stickstofffreien Nahrungsmitteln genährt wurden, endlich doch wegen Mangel an Stickstoff starben, obgleich sie sich in einer stickstoffreichen Atmosphäre befanden; hieraus, so wie aus anderweitigen Versuchen über den Stickstoffgehalt der ein- und der ausgeathmeten Luft, geht aber hervor, dass der gasförmige Stickstoff der Luft vom Organismus nicht assimilirt wird. In Bezug auf den Stickstoffgehalt des vegetabilischen Organismus hat *Liebig* wohl unzweifelhaft dargethan, dass die Pflanzen diesen zu ihrem Leben nicht minder nothwendigen Grundstoff in Form von Ammoniaksalzen aus dem Boden und aus dem Wasser aufnehmen.

Um den Stickstoff isolirt zu erhalten, hat man nur nöthig, atmosphärische Luft mit einem Sauerstoff absorbirenden Körper, am besten mit einer Auflösung von gewöhnlicher Schwefelleber, einige Zeit in Berührung zu lassen, wodurch der Sauerstoff entfernt, und reines Stickgas zurückbleibt, oder man erhitzt ein Gemeng aus 1 Salpeter und 20 feingepulvertem Eisen in einer kleinen tubulirten Retorte mit Gasableitungsrohr über der Weingeistlampe und fängt das Gas im pneumatischen Apparat unter Wasser auf. In diesem ungebundenen und unvermischten Zustande erscheint der Stickstoff als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches wenig leichter ist, als die atmosphärische Luft, von Wasser nur in geringer Menge aufgenommen wird, sich gegen alle Reagentien indifferent verhält, und worin brennende Körper augenblicklich verlöschen und Thiere ersticken, daher der Name. Es ist demnach unfähig, sowohl das Verbrennen, als auch das Athmen zu unterhalten, ohne jedoch darum ein positives Gift zu sein. In Gruben kommen zuweilen Anhäufungen von Stickgas vor, in Folge des Vorhandenseins von Sauerstoff absorbirenden Stoffen; es wird von den Bergleuten mit dem Namen matte Wetter bezeichnet.

Seinem chemischen Character nach gehört der Stickstoff zur Klasse der Metalloide; er geht mit Metallen keine Verbindung in bestimmten Verhältnissen ein, wohl aber mit den meisten Nichtmetallen. Mit Sauerstoff geht er auf directem Wege vier verschiedene Verbindungen ein, zwei gasförmige neutrale Oxyde, Stickstoffoxydul- und Stickoxydgas, und zwei Säuren, salpeterige Säure und Salpetersäure, erzeugend. Die atmosphärische Luft, worin dem Volum nach 79 Proc. Stickgas und 21 Proc. Sauerstoffgas, und dem Gewichte nach 77 Proc., von ersterem auf 23 Proc. von letzterem enthalten sind, ist keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge, wie sich aus ihrem Verhalten zum Wasser und zum Lichte genügend ergiebt (vgl. § 506). Mit Wasserstoff bildet der Stickstoff das Ammoniak, mit Kohlenstoff das Cyan (§ 272) und mit Chlor und Jod den Chlor- und Jodstickstoff, zwei höchst gefährliche, explodirende Körper. Endlich macht der Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil vieler organischen Verbindungen aus, unter denen besonders die Pflanzenalkalien (Alkaloide) gehören.

Um zu erkennen, ob ein organischer Körper Stickstoff enthalte oder nicht, genügt in den meisten Fällen folgende Prüfung: Man mengt eine kleine Probe des fraglichen Körpers mit der doppelten oder dreifachen Menge trocknen kohlensauren Kali's, schüttet das Gemenge in eine zwei bis drei Zoll lange und zwei bis drei Linien weite, an einem Ende verschlossene Glasröhre, erhitzt es hierauf über der Weingeistlampe nach und nach von oben nach unten bis zum vollkommenen Glühen, lässt erkalten, zerstösst das Stück der Röhre, wo sich das Gemenge befindet, übergiesst es mit etwas Wasser und bringt endlich das Ganze auf ein Filter. Zu dem alkalischen Filtrat setzt man Eisenchlorürlösung (Liquor Ferri muriatici oxydulati Ph. Bor.) und sodann, nach tüchtigem Umschütteln, verdünnte Salzsäure in geringem Uebermaasse. Enthielt der also behandelte Körper Stickstoff als Bestandtheil, so wird die salzsaure Flüssigkeit blau erscheinen und sich darin nach einiger Zeit ein blaues Sediment ablagern, welches Berlinerblau (§ 291.) ist*). Ausserdem kann die Gegenwart des Stickstoffs nicht minder unzweifelhaft dadurch erkannt werden, dass man den zu prüfenden Körper in wohlausgetrocknetem und fein zertheilten Zustande mit einem Gemisch aus frisch gebranntem Kalk und geschmolzenem Aetznatron mengt und das Gemenge in einer an einem Ende verschlossenen Röhre von schwerschmelzbarem Glase, deren Mündung mit einem Gasableitungsrohre versehen ist, bis zum Glühen erhitzt. — Der Stickstoff verwandelt sich hierbei in Ammoniak, welches gasförmig entweicht und in verdünnter Salzsäure aufgefangen wird, wodurch Salmiak entsteht, welches beim Verdunsten zurückbleibt.

BARYUM.

Ba = 956,88

Synonyme. Barytium. *Baryum.* Baryum, Schwererdemetall

§ 178. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Baryum gehört zu den Alkalimetallen (§ 24.), denn es liefert in Verbindung mit Sauerstoff das mit dem Namen Baryt bezeichnete Alkali, in welchem Zustande es auch nur in der Natur und zwar allein im Mineralreiche angetroffen wird. Die mit den Namen Schwerspath, Witherit bezeichneten Mineralien sind Verbindungen von Baryt mit Säuren, und zwar ist die erste Verbindung schwefelsaurer, die zweite kohlensaurer Baryt. Aus dem Baryt kann das Baryum sowohl mit Hilfe der electrischen Kette, als auch mit Anwendung des Kaliums abgeschieden werden. Es hat die Farbe und den Glanz des Silbers, ist etwas dehnbar, schmilzt vor dem Rothglühen, ist aber sehr schwer flüchtig; es ist schwerer, als die concentrirte Schwefelsäure, zersetzt das Wasser und oxydirt sich an der Luft allmälig.

*) Man hat auch dieses Prüfungsverfahren vorgeschlagen, um Blutflecken von anderen, durch stickstofffreie, vegetabilische Pigmente veranlassten rothen Flecken zu unterscheiden. Hierbei darf aber bei dem so allgemeinen Verbreitetsein des Stickstoffes, nicht ausser Acht gelassen werden, dass ein negativer Erfolg der Prüfung zwar das Nichtvorhandensein von Blut ausser Zweifel setzt, ein positives Resultat aber niemals einen gültigen Beweis für dessen Anwesenheit abgeben kann. Auf chemischem Wege kann überhaupt hier, eben so wenig wie in anderen Fällen, wo von ähnlichen complicirten organischen Mischungen die Rede ist, niemals ein solcher Beweis gewonnen werden.

Das Baryum erzeugt mit Chlor, Jod und Brom in Wasser lösliche Haloidsalze, von denen die beiden ersteren als Heilmittel angewandt werden; mit Sauerstoff und Schwefel verbindet es sich in mehren Verhältnissen; die niedrigste Oxydationsstufe ist das Baryumoxyd (Oxydum baryticum), sie wird auch schlechtweg, wie schon erwähnt, Baryt genannt und bildet die Grundlage der Baryumsauerstoffsalze, von denen in den chemischen Laboratorien mehre theils als Heilmittel, theils zu analytischen und technischen Zwecken bereitet werden. — Die niedrigste Schwefelungsstufe des Baryums (Sulfuretum baryticum), welche man durch Desoxydation des schwefelsauren Baryts auf trocknem Wege gewinnt, ist besonders wegen ihrer Anwendbarkeit zu Darstellung der Baryumhalöidsalze und Baryumsauerstoffsalze wichtig.

§ 179. *Baryumsalze.* Die Baryumsalze, nämlich die Baryumhaloidsalze und die Baryumsauerstoffsalze, besitzen ein hohes specif. Gewicht, sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, in Wasser theils löslich, theils unlöslich; die löslichen besitzen einen unangenehmen, bitteren Geschmack und wirken auf den thierischen Organismus giftig.

Vorzüglich characterisirt sind sie dadurch, dass in ihren Auflösungen selbst bei der stärksten Verdünnung, Schwefelsäure einen in freier Säure unauflöslichen Niederschlag erzeugt. Von den ihnen in dieser Beziehung ähnlichen Bleisalzen unterscheiden sie sich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff; von den Strontiansalzen unterscheiden sie sich theils dadurch, dass der durch Schwefelsäure erzeugte Niederschlag in Kochsalzlösung unlöslich ist, theils dadurch, dass ihre concentrirten Auflösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. Th. II.), so wie von Kaliumeisencyanür (vgl. Th. II.) gefällt werden, theils endlich durch die Unlöslichkeit des aus jedem Baryumsalze darstellbaren Chlorbaryums in absolutem Alcohol und durch die Eigenschaft derselben Verbindung, der Flamme des Alcohols, welcher darüber abgebrannt wird, eine grünlich gelbe Färbung zu ertheilen.

Von den Calciumsalzen sind sie wesentlich durch die Unlöslichkeit des salpetersauren Salzes und des Chlorbaryums in absolutem Weingeist, durch die Fällung, welche Gypswasser in ihren Auflösungen verursacht, und endlich durch die Löslichkeit des durch oxalsauren Ammoniaks in ihren neutralen Lösungen hervorgebrachten Niederschlages sowohl in vielem Wasser als auch in verdünnter Essigsäure.

Niederschläge entstehen in den neutralen Auflösungen von Baryumsalzen ausserdem noch durch kohlensaure, oxalsaure, weinstein- und citronsaure, phosphorsaure, chromsaure, bernsteinsaure, jodsaure, bromsaure, arsenig- und arsensaure, borsaure Alkalien u. s. w., allein sie sind sämmtlich in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und meistens auch in einem Ueberschuss der eignen Säure auflösiich und auch in diesen Auflösungen bringt verdünnte Schwefelsäure den characteristischen Niederschlag hervor.

BARYUM CHLORATUM.

$Ba\,Cl^2 + 2\,H^2O = 1524{,}49.$

Synonyme. Baryta muriatica Ph. Bor., Chloretum s. Chloruretum baryticum, Baryta hydrochlorica s. chlorhydrica, Murias s. Hydrochloras baryticus, Terra ponderosa salita. *Chlorure de Baryum, Muriate* ou *Hydrochlorate de Baryte* Chlorbaryum, salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Baryt.

§ 180. *Bereitung. a.* Eine beliebige Menge kohlensaurer Baryt oder rohes Schwefelbaryum (§ 192) wird in der vierfachen Menge Wasser vertheilt und dazu unter Umrühren rohe Salzsäure, welche jedoch nicht zu sehr durch Schwefelsäure verunreinigt sein darf, allmählig zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und das Gemisch auf Lakmuspapier sauer zu reagiren beginnt. Das Aufbrausen wird im ersten Falle durch die entweichende Kohlensäure, nämlich:

$$\underbrace{Ba\,O\,CO^2}_{\text{Kohlens. Baryt}} + \underbrace{H^2Cl^2}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Ba\,Cl^2}_{\text{Chlorbaryum}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{C\,O^2}_{\text{Kohlensäure}}$$

im zweiten Falle durch das entweichende Schwefelwasserstoffgas erzeugt, nämlich:

$$\underbrace{Ba\,S}_{\text{Schwefelbaryum}} + \underbrace{H^2\,Cl^2}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Ba\,Cl^2}_{\text{Chlorbaryum}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}}.$$

Die mittelst kohlensauren Baryts gewonnene Lösung wird nun Behufs der Fällung der etwa vorhandenen (aus der angewandten rohen Salzsäure abstammenden) aus sauren Lösungen fällbaren Metalle mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, oder mit etwas Schwefelammonium versetzt, doch nicht soviel, als zur Abstumpfung der freien Säure erforderlich wäre. Bei der durch Auflösen von Schwefelbaryum erhaltenen Lösung ist dies nicht nöthig, da diese ohnedem mit Schwefelwasserstoff angeschwängert ist. — Die eine oder die andere Lösung wird in eine verschliessbare Flasche gefüllt, durch 24 Stunden in Ruhe gelassen, sodann klar filtrirt. Das Filtrat wird mit etwas mehr mit Wasser zur Milch angerührtem kohlensauren Baryt versetzt, als zur Abstumpfung der freien Säure erforderlich ist, in einem eisernen Gefässe eingetrocknet, und die trockne Salzmasse in einem irdenen Tiegel stark erhitzt; nach dem Erkalten wird das Salz in 4 Theilen destillirten Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdampft. — Die nicht weiter krystallisirbare Mutterlauge, welche zuweilen wohl kalk- und strontianhaltig sein kann, kann zur Gewinnung von salpetersaurem Baryt verwandelt werden. Sollten aber auch die Krystalle durch Chlorcalcium oder Chlorstrontium verunreinigt sein, was man auf die weiter unten angegebene Weise erkennt, so müssen sie von Neuem aufgelöst und umkrystallisirt werden.

b. Man löst 2 Theile geschmolzenes rohes Chlorcalcium oder soviel abgedampftes rohes Chlorcalcium, als 2 Theilen geschmolzenem entspricht, in der doppelten Menge Wasser auf, setzt dazu in einem eisernen Gefässe eine Mischung aus 4 Theilen geschlemmten Schwerspath und 1 Th. fein pulverisirter Kohle (am besten Kienruss), lässt das Gemeng unter Umrühren eintrocknen, füllt dann damit irdene unglasurte Töpfe oder Tiegel voll und erhitzt diese endlich bis zum heftigen Glühen, wobei die Masse in breiigen Fluss kommt, der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbaryum

reducirt wird, und Kohlenoxydgas, welches an den blauen Flämmchen bemerkbar ist, entweicht. Durch Wechselzersetzung entsteht nun Chlorbaryum und Schwefelcalcium, nämlich:

Chlorcalcium	schwefels. Baryt	Kohle	Chlorbaryum	Schwefelcalcium	Kohlenoxydgas
$Ca\,Cl^2$ +	$BaO\,SO^3$ +	$4\,C$ =	$Ba\,Cl^2$ +	$Ca\,S$ +	$4\,CO$.

Die erkaltete Masse wird fein zerstossen, mit 10 Theilen kaltem Wasser unter häufigem Umrühren digerirt, endlich absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand noch einmal mit 2 Theilen kaltem Wasser zerrührt, das Ganze hierauf auf ein Seihetuch gebracht und das Durchgeflossene ebenfalls filtrirt. Die gesammten Filtrate werden mit reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt (einerseits um die geringe Menge aufgelösten Schwefelcalciums zu zersetzen, andererseits um geringe Spuren etwa vorhandener in alkalischen Flüssigkeiten auflöslicher Schwefelmetalle zu entfernen), die Mischung durch 24 Stunden sich selbst überlassen, abermals filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle werden auf einem Seihetuche gesammelt, dann über grauem Fliesspapier ausgebreitet, damit sich die chlorcalciumhaltige Lauge einziehe, hierauf in einer Flasche mit gleichviel stärksten Weingeist übergossen, damit gut umgeschüttelt, der Weingeist abgegossen, dieselbe Operation mit einer neuen Portion Weingeist wiederholt, die auf diese Weise von Chlorcalcium möglichst befreiten Krystalle endlich von Neuem in destillirtem Wasser gelöst und umkrystallisirt. — Der Weingeist, welcher zur Auswaschung gedient hat, wird aufbewahrt und zur Bereitung von alkoholisirtem Weingeist verwandt

§ 181. *Eigenschaften.* Das krystallisirte Chlorbaryum bildet weisse, durchscheinende, tafel- oder schuppenförmige Krystalle welche, geruchlos sind, einen unangenehmen bittern Geschmack besitzen, an der Luft nicht feucht werden, in hoher Temperatur schmelzen unter Verlust von 14,76 Procent Wasser und Zurücklassung von 85,24 Chlorbaryum (56,21 Baryum und 29,03 Chlor), so dass man die Krystalle wohl als Chlorbaryum mit Krystallwasser zu betrachten hat, keinesweges aber als eine wirkliche Verbindung von Baryt (Baryumoxyd) mit Salzsäure (Chlorwasserstoff), wie der gewöhnliche Name andeutet. — 100 Theile Wasser lösen bei 15° C. 43,5 Theile krystallisirtes Chlorbaryum auf, bei 105° C., dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 78 Theile. Wasserfreier Weingeist soll $\frac{1}{400}$ auflösen, wasserhaltiger um so mehr, je grösser der Wassergehalt ist. Die wässrige Lösung ist farblos, neutral, und erleidet alle den Baryumsalzen (§ 179) und den Chlormetallen (§ 47) eigenthümliche Zersetzungen.

Wässerige Lösungen von Chlorbaryum, deren Siedepunkt den nach bemerkten Temperaturgraden entspricht, enthalten nach *Legrand* bei diesen Temperaturen in 100 Th. Wasser die darunter angegebenen Mengen wasserleeren Salzes gelöst:

Temperatur:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,5°	103°	103,5°	104°	104,4° (gesättigt)
	11,0.	19,6.	26,2.	32,5.	38,6.	44,5.	50,3.	56,0.	60,1.

§ 182. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Chlorbaryum leicht am äusseren Ansehen, der Unlöslichkeit in starkem Weingeist und an den weissen Niederschlägen, welche einerseits verdünnte Schwefelsäure oder besser Gypslösung

andererseits aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd in der verdünnten Lösung desselben hervorbringt. — Die chemische Reinheit wird erkannt:

a. an dem der oben gegebenen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;

b. an der ohne Färbung erfolgenden Auflösung in Schwefelwasserstoffwasser und dem Nichtgetrübtwerden dieser abfiltrirten Lösung beim Zusatz von reinem Aetzammoniak. — Irgend eine Färbung oder Trübung würde eine metallische Verunreinigung verrathen;

c. an dem Nichtgetrübtwerden einer mässig verdünnten und durch etwas Essigsäure angesäuerten Lösung durch oxalsaures Ammoniak — eine weisse Trübung würde ein Kalksalz zu erkennen geben;

d. dass damit digerirter stärkster Weingeist nach dem Entzünden nicht mit rother Flamme verbrennt — gegenfalls ist es durch Chlorstrontium verunreinigt.

BARYUM IODATUM.

$Ba\,J^2 = 2435{,}18.$

Synonyme. Jodetum s. Joduretum baryticum, Baryta hydrojodica s. jodhydrica, Hydrojodas baryticus. *Jodure de Baryum*, *Hydriodate de Baryte.* Jodbaryum, jodwasserstoffsaurer Baryt.

§ 183. *Bereitung.* Man stellt sich dieses in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommene Baryumsalz am zweckmässigsten folgendermaassen dar. Man übergiesst in einem Becherglase 1 Theilf feinzertheiltes Jod mit 4 Theilen destillirtem Wasser, leitet Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, bis alles Jod aufgelöst ist, wobei man durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung desselben befördert; die Flüssigkeit ist jezt milchig weiss und riecht nach vorherrschendem Schwefelwasserstoff. In die also gewonnene saure Flüssigkeit, welche durch den aus dem Schwefelwasserstoffe abgeschiedenen Schwefel getrübt ist (nämlich $J^2 + H^2S = H^2J^2 + S$), rührt man ebensoviel mit Wasser zur Milch zerrührten kohlensauren Baryt allmälig ein. Dieser wird unter Austreibung der Kohlensäure zum grössten Theil aufgelöst. Die Mischung wird auf ein Filtrum gegossen, der Rückstand mit etwas reinem Wasser ausgesüsst, das Filtrat aber rasch zur Trockne verdunstet, da es bei längerer Luftberührung sich leicht zersetzt, nämlich unter Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure und Ausscheidung von Jod. — Es kann übrigens auch durch vorsichtiges Verdunsten krystallisirt erhalten werden, doch sind die feinen nadelförmigen Krystalle nur schwer vollkommen trocken zu erhalten und äusserst leicht zerfliesslich.

§ 184. *Erkennung.* Man erkennt das Jodbaryum:

a. in trockner Form: an dem Verhalten beim Erhitzen in einer engen an beiden Enden offenen Glasröhre — es werden violette Joddämpfe entwickelt und es bleibt ein in Wasser unvollständig lösliches Pulver zurück, welches in verdünnter Salzsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefert, worin verdünnte Schwefelsäure einen in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag veranlasst,

b. in flüssiger Form: an den die auflöslichen Barytsalze (§ 129) und die auflöslichen Jodmetalle (§ 371.) charakterisirenden Reactionen.

BARYUM OXYDATUM.

BaO = 956,88.

Synonyme. Oxydum baryticum, Baryta pura, Terra ponderosa pura. *Oxyde de Baryum, Baryte.* Baryumoxyd, Baryt, Baryterde, Schwererde.

§ 185. *Bereitung und Eigenschaften.* Wasserleeres Baryumoxyd wird gewonnnen, indem man scharfgetrockneten und feinzerriebenen salpetersauren Baryt in einem Porzellantiegel einer bis zur stärksten Weissglühhitze gesteigerten Erhitzung aussetzt. — Baryumoxydhydrat dagegen gewinnt man, wenn man ein Gemeng aus 14 Theilen Schwerspath, welcher fein geschlemmt sein muss, und 4 Theilen Russ stark glüht, die geglühte Masse (rohes Schwefelbaryum § 192) in einem eisernen Kessel mit Wasser übergiesst, bis zum Kochen erhitzt und unter Umrühren 9 Theile Kupferoxydul (durch Behandlung des Kupferhammerschlages mit verdünnter Schwefelsäure, wo nach Auflösung des Oxyds das Oxydul zurückbleibt) zufügt. Nachdem man das Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine Zeitlang fortgesetzt hat, lässt man einen Tropfen von der klaren Flüssigkeit in Bleizuckerlösung fallen; entsteht dadurch noch eine schwarze Trübung, so muss von Neuem etwas Kupferoxydul zugesetzt und von Neuem gekocht werden, bis bei wiederholter Prüfung der Niederschlag rein weiss erscheint. Man giesst hierauf die klare Flüssigkeit auf ein Seihetuch, worüber ein Bogen weisses Fliesspapier gelegt ist, übergiesst den Rückstand mit einer neuen Portion Wasser, kocht abermals und giesst endlich alles auf das Filter. Die Filtrate werden in den wohl gereinigten eisernen Kessel zurückgegeben, darin so weit eingekocht, bis die Flüssigkeit ungefähr das dreifache vom angewandten Schwerspath beträgt, hierauf noch siedend heiss filtrirt und die Lösung durch 24 Stunden an einem kalten Orte hingestellt. Die Krystalle werden gesammelt, rasch zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Bei der Bereitung des wasserleeren Baryumoxydes aus salpetersaurem Baryt wird die Salpetersäure zerlegt, indem zuerst Stickgas, dann Stickoxydgas und zuletzt Sauerstoffgas entweicht. — Bei der Bereitung des krystallisirten Baryumoxydhydrates in der beschriebenen Weise findet zwischen dem Schwefelbaryum und dem Kupferoxydul eine Wechselzersetzung statt, nämlich:

$$\underbrace{BaS}_{\text{Schwefelbaryum}} + \underbrace{Cu^2O}_{\text{Kupferoxydul}} + aq = \underbrace{Cu^2S}_{\text{Schwefelkupfer}} + \underbrace{BaO + aq}_{\text{Baryumoxydhydrat}}.$$

Es entsteht also Halbschwefelkupfer und Baryumoxyd, welches letztere vom Wasser aufgenommen wird. Wendet man zur Entschwefelung Kupferoxyd anstatt Kupferoxydul an, so entsteht anfangs Einfachschwefelkupfer, dem aber während des Kochens durch das Alkali die Hälfte des Schwefels unter Bildung von unterschwefligsaurem Baryt entzogen wird, und man erleidet demnach einen Verlust an Baryt.

Das als Nebenproduct gewonnene Schwefelkupfer, welches mit etwas unzersetztem Schwerspath gemengt ist, kann zur Bereitung von reinem schwefelsaurem Kupfer angewandt werden, indem man zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heissem Wässer auswäscht, den Rückstand

trocknet und in kleinen Portionen in einen glühenden unglasurten Topf einträgt, oder in einem flachen unglasurten irdenen Gefäss bei Luftzutritt glüht, wodurch es sich in basisch-schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt, welches man hierauf in verdünnter Schwefelsäure auflöst.

Das wasserleere Baryumoxyd ist eine weissgraue Masse, welche beim Besprengen mit Wasser sich ebenso wie gebrannter Kalk verhält, indem es sich dabei in Baryumoxydhydrat verwandelt. Das krystallisirte Baryumoxydhydrat enthält 9 MG. = (45,7 Proc.) Krystallwasser, welche beim Erhitzen unter Zurücklassung von 1 MG. entweichen ($BaO\ H^2O$); diese letztere Verbindung schmilzt noch unter Rothglühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle sind in 3 Theilen kochendem Wasser und ungefähr in 24 Theilen Wasser von mittler Temperatur löslich. Diese letztere Auflösung wird gewöhnlich Barytwasser genannt, schmeckt stark alkalisch und überzieht sich in Berührung mit der Luft sehr bald mit einer weissen Haut von kohlensaurem Baryt.

BARYUM OXYDATO-ACETICUM.

$BaO\,\bar{A}$ = 1594,80.

Synonyme. Baryta acetica, Acetas baryticus. *Acétate de Baryte.* Essigsaurer Baryt.

§ 186. *Bereitung und Eigenschaften.* Kohlensaurer Baryt wird mit Wasser zum Brei gerührt und allmälig verdünnte Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt. Man lässt die Mischung noch einige Zeit hindurch an einem warmen Orte stehen, giesst dann das Ganze in ein Filtrum und concentrirt hierauf das Filtrat durch Verdunsten. Wenn man die concentrirte heisse Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur erkalten lässt, so krystallisirt das Salz nur schwierig und zwar mit 1 MG. ($6\frac{1}{3}$ Procent) Krystallwasser; setzt man sie hingegen einer Temperatur von 0° aus, so erhält man sehr bald schöne und grosse Krystalle, welche 3 MG. ($17\frac{1}{2}$ Proc.) Krystallwasser enthalten ($= BaO\bar{A} + 3H^2O$) und mit dem essigsauren Bleioxyd dieselbe Krystallform haben. — Der essigsaure Baryt ist sehr leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. Er wird weniger als Arzneimittel, miestens nur als Reagens angewandt.

BARYUM OXYDATO-CARBONICUM.

$BaOCO^2$ = 1232,00.

Synonyme. Baryta carbonica, Carbonas baryticus. *Carbonate de Baryte, Baryte carbonatée.* Kohlensaurer Baryt.

§ 187. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst salzsauren Baryt in 4 Theilen heissem Wasser und setzt aufgelöstes schwefelsäurefreies kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak, dessen Lösung man mit eben soviel Aetzammoniakflüssigkeit, als das kohlensaure Salz betrug, versetzt hat, so lange zu, als noch Trübung statt findet. Man lässt den Niederschlag sich ablagern, giesst die überste-

hende Flüssigkeit ab; sammelt den Niederschlag auf ein Seihetuch, süsst ihn gut aus, und lässt ihn trocken werden. Es ist ein zartes weisses Pulver, welches in Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen ohne erheblichen Rückstand löslich ist. Die verdünnte saure essigsaure Lösung darf durch kleesaures Ammoniak nicht getrübt werden, gegenfalls enthält das Präparat kohlensauren Kalk eingemengt; von Weingeist, wozu man etwas reine Salzsäure zugesetzt hat, darf es nicht gelöst werden, auch demselben nicht die Eigenschaft ertheilen, mit purpurrother Flamme zu brennen. Letzteres würde auf Strontiangehalt deuten. — Der kohlensaure Baryt kommt auch natürlich vor, und führt im Mineralsysteme den Namen **Witherit**.

BARYUM OXYDATO-CHLORICUM.

$BaCl^2O^5 + H^2O = 2012{,}01.$

Synonyme. Baryta chlorica, Chloras baryticus. *Chlorate de Baryte.* Chlorsaurer Baryt.

§ 188. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst gleichzeitig, aber jedes für sich, $2\frac{1}{2}$ Theil gebrannte Magnesia in einer heissen Auflösung von $18\frac{1}{2}$ Theil krystallisirter Weinsteinsäure in doppelt so viel Wasser, und 16 Theile chlorsaures Kali in 4 Theilen kochendem Wasser auf, giesst noch heiss beide Auflösungen schnell zusammen, rührt wohl um und lässt erkalten. Nachdem der gebildete Weingeist sich abgeschieden hat, bringt man die ganze Mischung auf ein Seihetuch, wäscht das Salzpulver noch einige Male mit kaltem Wasser nach und lässt die gesammten Filtrate, welche chlorsaure Magnesia und ein wenig Weinstein aufgelöst enthalten, bis auf etwa 16 Theile verdunsten. Man lässt abermals erkalten, damit der Weinstein herauskrystallisirt, filtrirt und schlägt endlich die Magnesia mit einer Lösung von Aetzbaryt (§ 185) nieder.

Die Flüssigkeit, welche nun chlorsauren Baryt enthält, wird von dem Magnesiahydrate durch Koliren und Filtriren getrennt, und endlich zur Krystallisation verdunstet. Man wird gegen 18 Theile des krystallisirten Salzes erhalten.

Die Aetiologie dieser verschiedenen Prozesse ist folgende:

$$a.\quad \underbrace{MgO}_{\text{gebrannte Magnesia.}} + \underbrace{2\,H^2O\,\overline{T}}_{\text{kryst. Weinsteinsäure.}} = \underbrace{MgO\,H^2O\,2\,\overline{T}}_{\text{doppelt-weinsteins. Magnesia.}}.$$

$$b.\quad \underbrace{MgO\,H^2O\,2\,\overline{T}}_{\text{doppelt-weinsteins. Magnesia.}} + \underbrace{KOCl^2O^5}_{\text{Chlorsaures Kali.}} = \underbrace{MgOCl^2O^5}_{\text{Chlorsaure Magnesia.}} + \underbrace{KOH^2O\,2\,\overline{T}}_{\text{Weinstein.}}.$$

Die Lösung dieser beiden Salze muss gleichzeitig bereitet und beide nach geschehener Auflösung schnell zusammen gegossen werden, weil die saure weinsteinsaure Magnesia sich nur kurze Zeit aufgelöst erhält, bald heraus krystallisirt und dann nur durch eine grosse Wassermenge wieder aufgelöst werden kann, welche aber vermieden werden muss um nicht die Ausscheidung des Weinsteins zu verhindern.

$$c.\quad \underbrace{MgO\,Cl^2O^5}_{\text{Chlorsaure Magnesia.}} + \underbrace{H^2OBaO}_{\text{Barythydrat.}} = \underbrace{H^2OMgO}_{\text{Magnesiahydrat.}} + \underbrace{BaO\,Cl^2O^5}_{\text{Chlorsaurer Baryt.}}.$$

Der chlorsaure Baryt krystallisirt in farblosen, durchsichtigen 4seitigen Säulen, welche 6 Proc. Wasser enthalten, in Wasser leicht, in

Weingeist sehr wenig löslich sind. In der Hitze entwickelt er Sauerstoff und hinterlässt Chlorbaryum; mit verbrennlichen Körpern verpufft er heftig; mit $\frac{1}{4}$ Schwefel gemengt und erhitzt, verpufft er mit schönem smaragdgrünen Lichte und wird daher auch aus diesem Grunde zu buntem Blendfeuer benutzt. (*Websky's* Lustfeuerwerkerei. 4te Aufl. S. 137 u. s. w.).

BARYUM OXYDATO-NITRICUM.

$BaO\,N^2O^5 = 1633{,}92$.

Synonyme. Baryta nitrica, Nitras baryticus. *Nitrate de Baryte.* Salpetersaurer Baryt.

§ 189. *Bereitung und Eigenschaften.* *a.* Man zerrührt eine beliebige Menge kohlensauren Baryt oder auch rohes Schwefelbaryum mit der 12fachen Menge Wasser und fügt dazu unter stetem Umrühren mit der doppelten Wassermenge verdünnte officinelle reine Salpetersäure so lange zu, als noch Aufbrausen entsteht, oder bis die Mischung schwach sauer reagirt, worauf man abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Die Krystalle werden nochmals aufgelöst und umkrystallisirt.

b. Man löst 16 Theile krystallisirtes Chlorbaryum in 32 Theilen siedendem Wasser auf, fügt dazu eine ebenfalls heisse und filtrirte Lösung von 12 Theilen rohem salpetersauren Natron (Chili- oder Südseesalpeter) in gleichviel Wasser und lässt das Gemisch unter zuweiligem Umrühren, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, erkalten. Man sammelt hierauf den krystallinischen Niederschlag in einem Filter, oder bei grösseren Mengen in einem Spitzbeutel, lässt gut abtropfen, wäscht durch wiederholtes Uebergiessen mit kaltem destillirten Wasser gut aus, löst endlich in 4 Theilen kochendem Wasser und lässt durch langsames Erkalten krystallisiren. — Aus sämmtlichen Flüssigkeiten, die ausser Chlornatrium noch etwas salpetersauren Baryt gelöst enthalten, kann mit kohlensaurem Natron kohlensaurer Baryt niedergeschlagen werden. Der salpetersaure Baryt krystallisirt in weissen, durchscheinenden, regelmässigen, wasserleeren Octaëdern und deren Abänderungen, verknistert in der Hitze stark, schmilzt, entwickelt Sauerstoffgas, Stickgas und dann wieder Sauerstoffgas und hinterlässt endlich bei hinreichender Erhitzung 58,56 Procent reines Baryumoxyd. Er ist in 12 Theilen kaltem, 3 siedendem Wasser löslich, nicht in Weingeist. Man wendet den salpetersauren Baryt in der Feuerwerkerei zur Darstellung eines grün brennenden Feuersatzes an, wozu an dem in vorigen § angeführten Orte mehre erprobte Vorschriften gegeben sind.

BARYUM OXYDATO-SULFURICUM.

$BaO\,SO^3 = 1458{,}05$.

Synonyme. Baryta sulfurica, Sulfas baryticus, Spathum ponderosum. *Sulfate de Baryte, Baryte sulfatée.* Schwefelsaurer Baryt, Schwefelspath.

§ 190. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses in grosser Menge natürlich vorkommende Barytsalz wird nur als Material zur

Darstellung der übrigen Barytverbindungen angewandt. Es erscheint gewöhnlich derb in schaaligen, körnigen, stängelichen und faserigen Massen, oder auch häufig in tafelförmigen Krystallen, mehr oder weniger rein weiss von Farbe, oder endlich als fein geschlämmtes, vollkommen weisses Pulver, besitzt ein spec. Gew. zwischen 4 und 4,5, ist in Wasser und Säuren unlöslich, wird durch kohlensaure Alkalien auf trockenem und nassem Wege durch einen Wechseltausch der Bestandtheile theilweis zerlegt, durch heftiges Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandelt. Besteht in 100 Theilen aus 65,63 Baryt und 34,47 Schwefelsäure.

§ 191 *Erkennung.* Man erkennt den Schwerspath an dem hohen spec. Gew., der vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser und Säuren, dem Nichtbeschlagen der Kohle beim Erhitzen vor dem Löthrohre, wobei es stark verknistert und nur sehr schwer schmilzt, endlich am entschiedensten daran, dass, wenn es zu sehr feinem Pulver zerrieben, dieses dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Zeit lang gekocht, filtrirt, der Rückstand hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird, man durch Verdunsten dieser Auflösung ein Salz erhält, welches in Alkohol unlöslich ist, an der Luft nicht zerfliesst, und sich unter starker Trübung in Gypswasser löst.

BARYUM SULFURATUM.

Synonyme. Sulfuretum baryticum s. Barii. *Sulfure de Baryum.* Schwefelbaryum.

§ 192. *Bereitung und Eigenschaften.* Geschlemmter Schwerspath wird mit $\frac{1}{4}$ Kienruss möglichst innig gemischt, in einen irdenen unglasurten, mehr hohen als weiten Topf, dessen innere Wandungen mit einem Brei aus Kohlenpulver und etwas Traganthschleim überzogen und wieder ausgetrocknet sind, gefüllt, der Topf mit einem Ziegelstück bedeckt und in einem gut ziehenden Ofen, oder am besten im Ofen eines Töpfers der stärksten Glühhitze während einiger Stunden ausgesetzt, worauf man erkalten lässt. — Oder man verfertigt, nach *Liebig's* Vorschlag, aus 1 Theil Schwerspathpulver, $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver $\frac{1}{6}$ Roggenmehl mit Wasser einen steifen Teig, bildet daraus Cylinder von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, trocknet dieselben völlig aus, schichtet sie mit Kohlen in einem Windofen und lässt diese sich langsam entzünden und bei Rothglühhitze abbrennen. Die unterste Kohlenschicht muss $\frac{1}{2}$ bis 1 Fuss hoch sein; man wirft glühende Kohlen oben auf und bedeckt, wenn das Ganze in voller Gluth ist, mit Ziegelplatten und Asche, verschliesst die Züge, um den Zutritt der Luft jetzt zu vermeiden, und lässt langsam erkalten. —

Die bei beiden Prozessen stattfindende Bildung von Schwefelbaryum beruht ganz einfach auf die Entsauerstoffung des schwefelsauren Baryumoxydes durch die Kohle, welche zu Kohlenoxyd oxydirt wird, nämlich:

$$\underset{\text{Schwerspath.}}{\overline{BaO\,SO^3}} + \underset{\text{Kohle}}{\overline{4\,C}} = \underset{\text{Schwefelbaryum.}}{\overline{BaS}} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{\overline{4\,CO}}$$

Das gewonnene Produkt (rohes Schwefelbaryum) ist weiss oder gelblich oder von beigemengter Kohle schwärzlich grau, schmeckt ätzend

und hepatisch. Beim Kochen mit Wasser wird es theilweise zersetzt, indem durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen Baryumoxyd und wasserstoffschwefeliges Schwefelbaryum ($BaS + H^2S$) entsteht. Das Baryumoxyd scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Abkochung theils in Form von krystallinischem Hydrat ab, theils verbindet es sich mit einem Theil unzersetzt gebliebenen Schwefelbaryums zu eigenthümlichen Verbindungen (Oxyd-Sulfurete), die löslicher sind, als das reine Hydrat, daher gelöst bleiben, sich aber durch Concentration der Lösung ebenfalls isoliren lassen (*H. Rose*). Wird frisch bereitetes rohes Schwefelbaryum mit Wasser und Schwefel im Ueberschuss gekocht, so bildet sich leichtlösliches fünffach-geschwefeltes Schwefelbaryum (BaS^5), woraus Chlorwasserstoff $\frac{4}{5}$ des Schwefels, Jod aber den ganzen Schwefel als Schwefelmilch ausfällen, unter Bildung von Chlorbaryum im ersten und Jodbaryum im zweiten Falle.

BISMUTHUM.

Bi = 886,92.

Synonyme. Marcasita. *Bismuth.* Wismuth, Aschblei.

§ 193. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Wismuth gehört zur Klasse der leicht oxydablen Schwermetalle, kommt natürlich nicht häufig und meistens gediegen, aber auch vererzt durch Sauerstoff (Wismuthocker) und Schwefel (Wismuthglanz), seltener durch Selen und Tellur vor. Das Tellurwismuth ist eine Doppelverbindung von Schwefelwismuth mit Tellurwismuth, das Nadelerz ist eine Verbindung von Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelkupfer.

Das durch Ausschmelzen (Aussaigern) aus den gediegenen Wismuth haltigen Gebirgsmassen gewonnene Wismuth enthält gewöhnlich Spuren von Blei, Arsenik, Kupfer, und am häufigsten Schwefelwismuth; durch Umschmelzen mit etwas Salpeter kann es gereinigt werden. Es besitzt eine weisse ins röthliche übergehende Farbe, was für das Wismuth charakteristisch ist, ist glänzend, ausgezeichnet blättrig auf dem Bruche, spröde, hart, lässt sich pulvern, besitzt ein spec. Gew. = 9,8, schmilzt bei + 264° C. und krystallisirt beim Erkalten; mit Zinn und Blei in gewissen Verhältnissen zusammengeschmolzen, giebt es das sogenannte leichtflüssige *Rose*'sche Metall, welches schon unterhalb des Siedepunkts des Wassers schmilzt *); beim Zutritte der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt zu Wismuthoxyd, BiO, welches heiss gelbbraun, nach dem Erkalten strohgelb erscheint; ausserdem ist noch ein Wismuthhyperoxyd, Bi^2O^3, bekannt. Es wird von Salz- und Schwefelsäure schwer aufgelöst, leicht dagegen von Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas zu einer farblosen, sehr sauren Flüssigkeit, welche durch Verdünnen mit Wasser weiss getrübt und niedergeschlagen wird.

*) Eine Legirung aus 497 Wismuth, 312 Blei und 177 Zinn schmilzt bei + 73° R.; setzt man noch 101 Quecksilber zu, so erhält man eine Legirung, welche bei 60° R. schmilzt, daher zum Ausspritzen anatomischer Präparate angewandt werden kann.

§ 194. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Wismuthmetall leicht an der röthlichen Farbe und dem krystallinisch blätterigem Gefüge, so wie an dem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt, beschlägt die Kohle mit einem gelblich braunen Anfluge von Wismuthoxyd, ohne dabei irgend einen Geruch zu entwickeln, wenn es frei von Arsen ist, was indess bei dem käuflichen Metalle selten der Fall ist. — Die gute Beschaffenheit geht hinreichend aus der Löslichkeit in Salpetersäure von 1,20 (Unterschied vom Zinn und Spiesglanz) und dem Klarbleiben dieser Auflösung beim Zusatz von Schwefelsäure (Unterschied vom Blei) hervor.

§ 195. *Wismuthsalze.* *a.* In der Auflösung des Wismuths in Salpetersäure ist das Wismuth als Oxyd (BiO) enthalten; dieses macht die Basis der Wismuthsalze (Sales bismuthici) aus, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie durch Wasser in ein niederfallendes basisches Salz von weisser Farbe und in freie Säure, welche etwas Oxyd zurückhält, zerlegt werden. Die weisse Trübung wird durch einen Zusatz von Weinsteinsäurelösung nicht wieder aufgehoben, wie es mit gewissen anderen Metalllösungen der Fall ist, welche ebenfalls durch Verdünnung mit Wasser getrübt werden, wie z. B. Spiessglanzbutter, Essigsäure dagegen verhindert die Fällung. Ausserdem wird die Wismuthauflösung noch gefällt durch:

Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, schwarz, bei grosser Verdünnung dunkelbraun, der Niederschlag ist in dem Schwefelalkali unlöslich;

kaustische und kohlensaure Alkalien, weiss, der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich (der weisse Niederschlag, welchen Aetzkaliflüssigkeit in Zinn-, Zink- und Bleioxydlösung verursacht, ist in einem Ueberschuss von Aetzkaliflüssigkeit löslich);

Kochsalzlösung, weiss, der Niederschlag ist eine Verbindung von Wismuthoxyd, Chlorwismuth und Wasser (sogenanntes Perlweiss) und entsteht auch in der verdünntesten salpetersauren Wismuthoxydlösung, welche lange nicht mehr durch Wasser getrübt wird, wenn diese vorher mit einer Auflösung von essigsaurem Ammoniak versetzt worden. Viel freie Salzsäure macht den Niederschlag wieder verschwinden, wodurch derselbe sich vom Chlorsilberniederschlag unterscheidet;

Kaliumeisencyanür, weiss;

Jodkalium, braun;

Eisen, Zink, Kupfer, Cadmium, Zinn und Blei, metallisch.

b. Auch auf trockenem Wege können die Wismuthverbindungen daran erkannt werden, dass sie, mit Soda gemengt, auf Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, Metallkörner geben, die nach dem Erkalten unter dem Hammer zerspringen, und spröde sind, während die Kohle mit einem gelben Anfluge sich überzieht.

c. Von Wismuthpräparaten ist nur das basisch-salpetersaure Salz (§ 196) officinell.

BISMUTHUM OXYDATO-NITRICUM PRAECIPITATUM.

$$4\,BiO + N^2O^5 + 3\,H^2O = 4962{,}14.$$

Synonyme. Bismuthum nitricum praecipitatum Ph. Bor. s. subnitricum, Subnitras bismuthicus, Nitras Bismuthi praecipitatus. *Sous-nitrate de Bismuth.* Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthniederschlag, Wismuthweiss

§ 196. *Bereitung.* Man giesst in ein passendes weitmündiges Glas 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20, setzt einen durchlöcherten Filtrirtrichter so auf das Glas, dass dessen Spitze etwa 2 – 3 Zoll in die Säure taucht, schüttet hierauf einen Theil Wismuthmetall in groben Stücken in den Trichter und lässt das Ganze an einem Orte, wo die sich bildenden salpetrigsauren Dämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen Auflösung des Metalles stehen. Die Auflösung selbst geht vor sich, indem das Metall auf Kosten eines Viertels der angewandten Salpetersäure sich in Oxyd verwandelt, welches von der übrigen Säure gelöst wird, während jener Antheil Säure, welcher die Oxydation des Metalls bewirkt hat, dadurch zu Stickoxyd reducirt wird, das in die Luft entweicht, wo es sich durch Sauerstoffaufnahme in salpetrige Säure verwandelt.

$$3\,Bi + 4\,N^2O^5 + aq. = 3\,Bi\,O\,N^2O^5 + N^2O^2 + aq.$$

Man verdünnt hierauf die Auflösung mit soviel Wasser, als sie ohne trübe zu werden verträgt, und filtrirt durch Fliesspapier. Das Filtrat lässt man in einer Porzellanschale langsam verdunsten und durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle ($BiO\,N^2O^5\,3\,H^2O$) lässt man in einem Filtrirtrichter abtropfen, löst sie von Neuem in der 4fachen Menge destillirten Wassers, wozu man etwa $\frac{1}{16}$ vom Gewichte der Krystalle Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt abermals, giesst die Auflösung unter Umrühren in 24 Theilen heissen destillirten Wassers, lässt absetzen, zieht mittelst eines Glashebers die klare Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen u. s. w. Nach 3 bis 4maliger Erneuerung des Wassers sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, lässt abtropfen, übergiesst das Filter noch einige Mal mit destillirtem Wasser und lässt es endlich zwischen vielfachem Fliesspapier auf einem Ziegelsteine vollständig austrocknen.

Der Niederschlag beträgt soviel, als man Metall angewandt und ist vollkommen arsenikfrei, wenn auch das dazu verwandte Metall arsenhaltig war; das Arsen ist nämlich als arsenigsaures Wismuthoxyd beim Filtriren der von freier Salpetersäure freien salpetersauren Wismuthoxydlösung zurückgeblieben.

Versucht man die Krystalle in blossem Wasser zu lösen, so scheidet sich sehr leicht ein basisches Salz in Form eines schweren krystallinischen Pulvers aus, welches später auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Salpetersäure nur sehr schwierig gelöst werden kann.

§ 197. *Eigenschaften.* Der salpetersäurehaltige Wismuthniederschlag ist ein weisses, aus mikroskopischen, atlasglänzenden, zarten, krystallinischen Schuppen bestehendes Pulver, welches in 100 Theilen 80,00 Wismuthoxyd, 13,58 Salpetersäure und 6,42 Wasser enthält, in

Wasser unlöslich ist, mit mässig verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure aber klare Auflösungen giebt, welchen allen oben (§ 195) erwähnten Zersetzungen unterworfen sind. Der Niederschlag röthet feuchtes Lakmuspapier.

§ 198. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Wismuthniederschlag als solchen an seinem Verhalten vor dem Löthrohre, wenn er mit Soda gemengt in der inneren Flamme erhitzt wird, — er wird zu Metallkörnern reducirt, welche nach dem Erkalten spröde sind und unter dem Hammer zerspringen, während die Kohle mit einem Anfluge beschlägt, welcher heiss gelblichbraun, nach dem Erkalten aber blassgelblich erscheint: endlich daran, dass er beim Erhitzen in einer Glasröhre rothe salpetrigsaure Dämpfe entwickelt. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;

b. durch vollständige Auflöslickeit in mässig verdünnter erhitzter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche weder durch aufgelöstes salpetersaures Silber, noch durch aufgelösten salpetersauren Baryt, noch endlich durch concentrirte Schwefelsäure eine Trübung erleidet — eine Fällung durch Schwefelsäure würde eine Beimischung irgend eines schwerlöslichen Salzes (Kreide, phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Baryt) verrathen;

c. wenn die Auflösung in Salpetersäure nach vollständiger Fällung durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak und Abfiltriren des Niederschlages ein Filtrat liefert, welches durch nachherigen Zusatz von phosphorsaurem Natron keine Trübung erleidet — gegenfalls enthält es Bittererde;

d. durch vollständige Unlöslichkeit beim Erhitzen mit Aetzkaliflüssigkeit welche man vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt hat, was man daran erkennt, dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff keine Trübung erleidet, weder vor noch nach der Uebersättigung mit reiner Salzsäure — im erstern Falle würde eine schwarze Trübung Blei, eine weisse Zink verrathen, im zweiten Falle würde ein gelber Niederschlag Arsen zu erkennen geben.

BROMUM.

$Br = 489{,}15$. $MG = Br^2 = 978{,}30$.

Synonyme. Bromium, Brominum, Bromina, Murides, Murina. *Brome, uride.* Brom, Bromine, Murid, Murin, Stinkstoff.

§ 199. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Brom, im Jahre 1827 von *Balard* in Montpellier entdeckt, gehört zur Abtheilung der Oxygenoide und zwar zur Unterabtheilung derselben, welche man haloide (S. 18.) nennt; es kommt stets als Begleiter des Kochsalzes im Seewasser, in den Soolquellen und in den in diesen Flüssigkeiten lebenden Organismen, jedoch immer nur in sehr geringer Menge, vor. So ist im Wasser des todten Meeres, welches das an Brom reichste Seewasser ist, nur $\frac{1}{3}$ Procent Brom enthalten, und im Wasser der Elisabethquelle zu Kreuznach, welche unter den deutschen Mineralquellen die grösste Menge Brom enthält, fand *Bauer* in 16 Unzen 0,3072 Gran Bromnatrium, was sehr nahe $\frac{1}{4}$ Gran Brom entspricht (*Vetter's* Annalen der *Struve*'schen Brunnenanstalten I. S. 94). Das Brom ist in diesen Wässern mit Natrium und Magnesium verbunden enthalten, bleibt in den Mutterlaugen nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils der

übrigen salzigen Bestandtheile zurück und kann daraus durch Destillation mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd in isolirter Form abgeschieden werden.

Das reine Brom stellt bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit dar, von starkem, dem des Chlors ähnlichen, widerlichen Geruch, daher der Name von βρωμος, und zusammenschrumpfendem ätzenden Geschmack; es ist nahe dreimal schwerer als das Wasser, wird bei — 22° fest, kocht schon bei + 47° und verwandelt sich in rothes Gas, welches beim Einathmen, dem Chlor ähnlich, giftig wirkt, womit überhaupt das Brom, rücksichtlich seiner Wirkung auf organische Körper, grosse Uebereinstimmung zeigt. Auch ist es wie dieses ein kräftiges Zerstörungsmittel organischer Farben, Gerüche und Ansteckungsstoffe. Es ist in 34 Theilen Wasser zu einer orangerothen Flüssigkeit, in Weingeist nicht ohne Zersetzung des letzteren löslich. Das Bromwasser verhält sich am Lichte dem Chlorwasser ähnlich. Stärke wird durch Brom itensiv orangegelb gefärbt.

§ 200. *Bromverbindungen.* Das Brom steht auch in Betreff seines chemischen Charakters dem Chlor sehr nahe, so dass, was von letzterem gilt, fast auch immer auf ersteres angewandt werden kann. Es verbindet sich mit Wasserstoff zu Hydrobromsäure und mit den Metallen zu Brommetallen, welche mit den entsprechenden Chlorverbindungen die grösste Aehnlichkeit haben. Mit Sauerstoff erzeugt es die Bromsäure (Acidum bromicum Br^2O^5), welche der Chlorsäure entspricht; andere Sauerstoffverbindungen des Broms sind noch nicht bekannt. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen oder die Bromhaloïdsalze (Brometa) lassen sich meistens unmittelbar durch Zusammenbringen der wässrigen Bromlösung mit den respectiven Metallen im fein zertheilten Zustande darstellen; sie werden Bromüre und Bromide genannt, je nachdem die Verbindung dem Oxydul oder dem Oxyd desselben Metalles entspricht. Fälschlich werden diese Verbindungen auch als bromwasserstoffsaure Salze (Sales hydrobromici, Hydrobromates) bezeichnet, und es gilt hiervon dasselbe, was § 47 über die ähnlichen Chlorverbindungen gesagt ist.

Die Brommetalle sind meistens in Wasser löslich, nur das Quecksilberbromür, das Silber- und Bleibromid sind unlöslich, daher bringen auch Auflösungen von Bromwasserstoff und von in Wasser auflöslichen Brommetallen, in Auflösungen von Quecksilberoxydul-, Silber- und Bleisalzen Niederschläge hervor, welche mit den Niederschlägen, die durch Chlorwasserstoffsäure und aufgelöste Chlormetalle in denselben Flüssigkeiten hervorgebracht werden, sehr viel Aehnlichkeit haben. Der Silberniederschlag (Silberbromid) ist ebenfalls in freier Salpetersäure unlöslich, aber weit weniger leicht in Aetzammoniak löslich, als Chlorsilber, auch unterscheidet er sich von diesem durch einen schwachen Stich ins Gelbliche, der sogleich verschwindet, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst, insofern er dadurch unter Bildung von Bromwasserstoff in Chlorsilber verwandelt wird. Der Quecksilberniederschlg hat ebenfalls einen Stich ins Gelbliche. Der Bleiniederschlag ist rein weiss, wird aber selbst durch vieles Wasser nicht gelöst, wodurch er sich vom Chlorblei unterscheidet. Chlor zersetzt die

Brommetalle und macht Brom frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt. Schüttelt man eine solche Lösung mit Aether, so nimmt dieser das freie Brom auf und die untere wässrige Flüssigkeit ist entfärbt. Dem Chlor ähnlich wirkt Salpetersäure, welche die farblosen Auflösungen der Brommetalle gelb färbt und aus ihnen, besonders beim Erwärmen, das Brom im freien Zustande entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt gleichfalls aus ihnen Brom, gemengt mit Bromwasserstoff und schwefeliger Säure, wiewohl einige, z. B. Quecksilberbromid, durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie erst in der Glühitze.

§ 201. *Bromwasserstoffsäure.* (Bromidum hydricum, Acidum hydrobromicum s. bromhydricum). Das Bromwasserstoffgas löst sich in Wasser auf und bildet eine sehr saure Flüssigkeit, die flüssige Bromwasserstoffsäure, welche jedoch nicht, wie die entsprechende Chlorverbindung durch Behandlung eines Bromalkalimetalls mit wässriger Schwefelsäure gewonnen werden kann, weil immer zwischen dem frei gewordenen Bromwasserstoff und der noch frei vorhandenen Schwefelsäure eine theilweise Wechselzersetzung stattfindet, in deren Folgen Brom und schwefelige Säure entstehen, welche das Destillat verunreinigen. Dadurch dass man die Schwefelsäure sehr stark verdünnt (1 Theil Säure auf 16 Theile Wasser) und demzufolge die Bromwasserstoffsäure nicht als Gas, sondern als Flüssigkeit überdestillirt, kann man diese Zersetzung zwar sehr vermindern, doch niemals, ohne Bromkalium im Rückstand zu lassen, ganz beseitigen.

Zur Gewinnung einer flüssigen Bromwasserstoffsäure verfährt man daher am zweckmässigsten auf folgende Weise: Man löst 1 Theil Brom in 40 Theilen Wasser, leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung, bis dieses vorherrscht, giesst die Flüssigkeit von dem niedergefallenen Schwefel ab, filtrirt sie und dampft bis auf den vierten Theil ab. — Bei diesem Prozesse wird der Schwefelwasserstoff zersetzt und es tritt das Brom an die Stelle des Schwefels; es lässt sich aber die Bildung einer kleinen Menge Schwefelsäure, welche das Präparat verunreinigt, dabei nicht vermeiden. Man muss daher letztern mit Barytwasser behutsam ausfällen oder aus einer tubulirten Retorte das Präparat rectificiren, wo dann die Schwefelsäure zurückbleibt.

Die flüssige Bromwasserstoffsäure, nach den eben beschriebenen Verhältnissen bereitet, ist eine wasserklare farb- und geruchlose Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, welche in 100 Theilen 10 Theile wasserleere Säure enthält und der Chlorwasserstoffsäure darin gleicht, dass sie in Berührung mit der Luft keine Zerlegung erleidet, wie dieses mit der Jodwasserstoffsäure der Fall ist. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt; die Mischung welche dem Königswasser entspricht, löst wie dieses Gold und Platin auf, vom Chlor erleidet sie ebenfalls eine Zerlegung, es wird Brom frei, die Mischung färbt sich gelb, und Aether nimmt das freie Brom auf. Einige Metalle wie Eisen, Zink, Zinn lösen sich darin unter Wasserstoffgasentwicklung zu Brommetallen auf; mit Braunstein oder Mennige entwickelt sie Brom. Beim Zusammenbringen mit basischen Metalloxyden werden, unter wechselseitiger Zersetzung, Wasser und Brommetalle erzeugt. Gegen Quecksilberoxydul-, Silber- und

Bleioxydlösung verhält sie sich wie in § 200. angegeben. — Der wasserleere Bromwasserstoff ist entsprechend den Verhältnissen H^2Br^2 zusammengesetzt und enthält in 100 Theilen 98,74 Brom und 1,26 Wasserstoff.

BRUCIUM.

$$\ddot{B}r = C^{44}H^{50}N^4O^7 = 4729,10.$$

Synonyme. Brucinum, Brucina, Caniramium. *Brucine.* Brucin.

§ 202. *Vorkommen und Darstellung.* Das Brucin ist ein mit alkalischen Eigenschaften begabter giftiger Bestandtheil einiger arzneilichen vegetabilischen Produkte, als der Brechnüsse, der falschen Angustura und der Ignatzbohnen. Es wurde ursprünglich von *Pelletier* und *Caventou* in der falschen Angusturarinde entdeckt, welche man früher von der Brucea ferruginea ableitete, der Name Caniramin ist aus den lateinischen Wörtern *canis* und *ira* gebildet, in Bezug auf die, diesem Alkaloid zugeschriebene Wirksamkeit gegen die Hundswuth.

Aus den Brechnüssen, worin das Brucin gleichzeitig mit Strychnin enthalten ist, wird es auf die in § 570 beschriebene Weise als Nebenprodukt gewonnen.

Aus der falschen Angusturarinde, welche kein Strychnin enthält, wird es nach Angabe von *Thénard* auf die Art abgeschieden, dass man die Rinde mit Wasser auszieht, den Auszug mit etwas Kleesäure versetzt, zur Extractdicke verdampft und dieses bei 0° mit wasserfreiem Weingeist behandelt, der mit Hinterlassung von kleesaurem Brucin alle harzigen und färbenden Stoffe auflöst. Der Rückstand wird mit Wasser und Bittererde gekocht und das abgeschiedene Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es beim Verdunsten krystallisirt.

§ 203. *Eigenschaften.* Das isolirte Brucin erscheint in Form von glänzenden, weissen, zarten Nadeln, welche 15½ Proc. oder 8 MG. Wasser enthalten, das bei + 130° weggeht, oder auch in Gestalt von kleinen, körnigen, undeutlichen Krystallen, je nachdem es aus der wässerigen, oder aus der geistigen Lösung herauskrystallisirt ist; es ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, in 320 Th. Wasser, in viel weniger Weingeist, nicht in Aether löslich. Die wässerige Auflösung schmeckt widerlich bitter, reagirt alkalisch, wird durch Gallustinktur und Platinlösung gefällt, und zeichnet sich ausserdem an und für sich durch die Reactionen aus, welche concentrirte Schwefel- und Salpetersäure darin hervorbringen. Die erstere Säure bewirkt nämlich darin im ersten Augenblicke des Eintröpfeln eine rosenrothe, schnell in rothbraun, und endlich in gelbbraun übergehende Färbung; concentrirte Salpetersäure färbt die Brucinlösung sogleich itensiv braunroth, ein Zusatz von Zinnchlorür entfärbt sie wieder, oder verändert die Farbe in violett, letzteres, wenn man entweder einen grossen Ueberschuss von Säure angewandt, oder die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Zinnchlorürs erwärmt hat. Man kann mit Hülfe dieser Kennzeichen die kleinste Spur von Brucin in einfacher Auflösung bemerkbar machen.

Das Brucin bildet mit den Säuren Salze, welche einen bitteren Geschmack besitzen, theils neutral, theils sauer und meistens krystal-

lisirbar sind. Die bei 100° getrockneten sauerstoffsauren Salze halten 1 MG. Wasser zurück, das ohne Zersetzung durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Durch concentrirte Salpetersäure erleiden sie eine ähnliche rothe Färbung, wie das säurefreie Brucin. Sie werden durch alle Alkalien, durch Bittererde und ausserdem auch durch Morphin und Strychnin zersetzt, indem Brucin niedergeschlagen wird. Das aus der heissen Lösung durch Alkalien niedergeschlagene Brucin bildet eine klebrige Masse, die sich unter Wasser allmälig in krystallisirtes Brucin verwandelt (*Liebig*). Die Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, brandgelb, hochroth, blutroth und zuletzt wieder gelb.

CADMIUM.

Cd = 696,77.

Synonyme. Klaprothium, Melinum. *Cadmium.* Kadmium.

§ 204. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Cadmium gehört zur Abtheilung der leicht oxydabelen schweren Metallen; es ist eine Entdeckung neuerer Zeit und kommt nur sparsam vor, sehr selter in eigenthümlichen Erzen, z. B. durch Schwefel vererzt im Greenockit, meistens als Begleiter der Zinkerze, besonders des Galmei's, daher der Name von καδμεια, Galmei. Es hat die Farbe des Zinn's, ist weich und luftbeständig wie dieses, aber leichtflüssiger und flüchtiger, und verdampft schon bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint. Das spec. Gewicht = 8,7. — Es wird von mässig verdünnter Schwefel- und Salzsäure mit Beihülfe der Wärme unter Entwicklung von Wasserstoffgas, von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst. In diesen sauerstoffsauren Auflösungen ist das Cadmium als Oxyd, in der salzsauren Lösung als Chlorid enthalten, sie verhalten sich gegen Reagentien wie unten von den Cadmiumsalzen im Allgemeinen angegeben.

§ 205 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das regulinische Cadmium an der Farbe, Weichheit und Flüchtigkeit beim Erhitzen in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe, endlich an dem braunrothen Anfluge, welchen es beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der Kohle absetzt.

Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Löslichkeit in erwärmter Salpetersäure — ein weisser Rückstand Zinn.

b. aus der rein feuriggelben Farbe des in der stark verdünnten salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlages — ein schmutzig dunkeler Niederschlag: Blei.

c. aus der nicht ferneren Trübung der mit Schwefelwasserstoff in Uebermass versetzten, und vom Niederschlage abfiltrirten Lösung durch Aetzammoniak — eine weisse Trübung: Zink.

§ 206. *Cadmiumsalze. a.* Mit Sauerstoff geht das Cadmium nur eine Verbindung ein, Cadmiumoxyd, CdO, welches die Basis der Cadmiumsalze (Sales cadmici) bildet. Diese sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, die letzteren werden durch ein Uebermass von Säure löslich gemacht. Die in Wasser löslichen Cadmiumsalze geben

eine farblose Auflösung, welche sauer reagirt, einen wiedrigen metallischen Geschmack besitzt und von allen Salzen zersetzt wird, mit deren Säure Cadmiumoxyd eine unlösliche Verbindung eingeht, als von kohlensauren, phosphorsauren, weinstein- und oxalsauren Alkalien. Ausserdem wird die Cadmiumauflösung noch gefällt durch

Aetzkali, weisser, in Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag;

Aetzammoniak, weisser, in Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslicher Niederschlag;

kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak: weisser im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag;

Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien: schön feurig gelber Niederschlag, der in Schwefelwasserstoffammoniak unlöslich ist. — Diese Reaction unterscheidet in ihrer Gesammtheit das Cadmium von allen anderen Metallen

Zink: metallisch.

Auf trocknem Wege durch das Löthrohr können die Cadmiumverbindungen im Allgemeinen daran erkannt werden, dass sie mit kleesaurem Kali gemengt, beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Flamme die Kohle mit einem braunen Anfluge beschlagen, ohne regulinische Körner zu geben.

CADMIUM OXYTATO-SULFURICUM.

$$CdOSO^3 + 4H^2O = 1747{,}85.$$

Synonyme. Sulfas cadmicus. *Sulfate de Cadmium.* Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

§ 207. *Bereitung und Eigenschaften.* Das schwefelsaure Cadmiumoxyd wird allein unter den Cadmiumsalzen als Heilmittel, und zwar als Augenheilmittel, angewandt, und durch Auflösen des fein zertheilten Metalles in erwärmter mässig verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Auflösung bereitet.

Leichter geht die Auflösung vor sich, wenn man der Schwefelsäure ($6\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure, 15 Theile Wasser, 7 Theile Cadmium) etwas Salpetersäure zusetzt, dann zur Trockene verdunstet, von Neuem mit Wasser aufnimmt, filtrirt und die durch Abdampfen concentrirte Lauge allmälig an der Luft verdampfen lässt. — Bei diesem Prozesse oxydirt sich das Cadmium auf Kosten der Salpetersäure, welche zu Stickstoffoxyd reducirt wird und das Cadmiumoxyd verbindet sich nun mit der Schwefelsäure, nämlich:

Cadmium.	Salpetersäure.		Schwefelsäure.		schwefels. Cadmiumoxyd.		Stickstoffoxyd.
$3Cd$	N^2O^5	+	$3SO^3$ + aq.	=	$3CdOSO^3$ + aq.	+	N^2O^2.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd bildet farb- und geruch'ose, durchsichtige, rechtwinkliche Prismen, ist in Wasser leicht löslich, in Weingeist un öslich, enthält in 100 Theilen 45,60 Cadmiumoxyd, 28,65 Schwefelsäure und 25,75 Wasser. Die Auflösung erleidet alle den schwefelsauren Sa'zen (§ 71) und den Cadmiumsalzen (§ 206) im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen.

§ 208. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Cadmium auf trocknem Wege durch Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre — es wird ohne zu schmelzen unter Entwickelung von schwefeliger Säure in ein rothbraunes Pulver verwandelt; auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoffwasser und eine Auflösung von salzsaurem Baryt.

Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;

b. aus der vollständigen mit schön feuriggelber Farbe erfolgenden Fällung durch Schwefelwasserstoffgas, so das die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Erwärmen auf Platinblech ohne allen Rückstand verdunstet — irgend ein fixer Rückstand verräth ein fremdes Salz.

CAFFEINUM.

$C^8N^4H^{10}O^2 = 1227,95.$

Synonyme. Theinum, Guaranium. *Caffeine.* Caffein, Thein, Guaranin.

§ 209. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieser Stoff, welcher bis jetzt wohl kaum als Arzneimitiel angewandt worden, ist schon wegen seines Vorkommens in zwei als Nahrungsmittel allgemein angewandten Pflanzenkörpern, nämlich in den Kaffeesaamen und im chinesischen Thee, von ärztlichem Interesse. Er gehört zu den weder sauren, noch basischen stickstoffhaltigen organisch-chemischen Gebilden, und zwar ist es unter diesen das stickstoffreichste. Man stellt ihn aus den beiden eben erwähnten Substanzen dar, indem man diese in Pulverform, und nachdem sie zuvor mit etwas gebrannter Magnesia innigst gemischt worden, mit starkem Weingeiste heiss auszieht, und den weingeistigen Auszug dann bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt. Beim Erkalten krystallisirt das Kaffein heraus und kann durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren vollends rein gewonnen werden.

Es bildet, aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt, schöne, lange, glänzende, silberweisse, harte, geruchlose Nadeln, welche gegen $7\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser, das bei $+ 120^0$ vollständig entweicht, enthalten; weiter erhitzt, schmilzt es, fängt Feuer und verbrennt, ohne Kohle zu hinterlassen. Zwischen zwei Uhrgläsern langsam erhitzt, schmilzt es, und sublimirt sodann in Gestalt eines weissen Dampfes, welcher sich beim Erkalten als kleine Nadeln an das obere Glas absetzt. Zwischen den Zähnen knirscht es, der Geschmack ist bitter, aber nicht sehr stark. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 93 Wasser, 158 Weingeist und 298 Aether löslich; in der Siedhitze ist es weit löslicher. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien, eben so auch nicht durch Metallsalze getrübt, bedeutend gefällt aber durch Gallusaufguss. In verdünnten Säuren ist es sehr löslich, doch erleiden diese dadurch nicht die geringste Abstumpfung; aus der salzsauren Lösung krystallisirt es beim Verdampfen der Salzsäure vollkommen säurefrei heraus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gebräunt und aufgelöst, beim Erhitzen geschwärzt und zugleich mit der Säure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung, und ohne in der Hitze

Kleesäure zu bilden. — Das wasserfreie Caffein enthält in 100 Theilen 49,79 Kohlenstoff, 28,83 Stickstoff, 16,30 Sauerstoff und 5,08 Wasserstoff.

CALCIUM.

Ca = 256,019.

Synonyme. Calcium. *Calcium.* Kalkmetall.

§ 210. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Calcium ist die metallische Grundlag des mit dem Namen Kalk bezeichneten Alkalis, woraus es in ähnlicher Weise, wie das Baryum aus dem Baryt isolirt dargestellt werden kann. In der Natur kommt das Calcium theils mit Chlor, Brom und Jod (im Mineral- und Seewasser), theils mit Fluor (im Flussspath), theils endlich und zwar am häufigsten mit Sauerstoff verbunden in den Calcium-Sauerstoffsalzen vor. Von diesen sind besonders das kohlensaure (§ 218) und das schwefelsaure (Gyps) im Mineralreiche sehr häufig vorhanden.

§ 211. *Calciumsalze.* Viele Calciumsalze sind in Wasser leicht löslich, dahin gehören besonders die Haloidsalze, welche aus der Vereinigung des Calciums mit Chlor, Brom und Jod hervorgehen und ausserdem die Sauerstoffsalze, welche das Calciumoxyd (Kalk) mit Salpetersäure und Essigsäure bildet. Viele andere sind entweder schwer löslich (schwefelsaurer Kalk), oder ganz unlöslich (wie z. B. das Fluorcalcium, die kohlensaure, phosphorsaure, arsenig- und arsensaure, der oxalsaure, weinstein- und citronsaure Kalk). Durch freie Säure jedoch werden diese Salze mehr oder weniger leicht gelöst. In den neutralen Auflösungen der in Wasser löslichen Calciumsalze bringen daher die in Wasser löslichen Salze der eben genannten Säuren weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen dieser Säuren mit Calciumoxyd sind. Am empfindlichsten sind aber in dieser Beziehung die Oxalsäure und ihre in Wasser löslichen Salze, denn Oxalsäure bringt selbst in sehr verdünnten neutralen Lösungen von Calciumsalzen einen weissen Niedersshlag von oxalsaurem Kalk hervor, welcher wohl in Salz- und Salpetersäure, nicht aber in Essigsäure löslich ist. Chromsaures Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen Calciumsalze nicht. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in sehr verdünnten Auflösungen der genannten Salze keine Fällung, in mehr concentrirten nach einiger Zeit, und in sehr concentrirten sogleich; in beiden Fällen vermehrt sich der Niederschlag durchs Stehen. Schwefelsäure bringt nur in den etwas concentrirten Lösungen einen Niederschlag hervor, welcher auch beim Zusatz aufgelösten Kochsalzes wieder verschwindet.

CALCIUM CHLORATUM.

$Ca\,Cl^2$ = 698,67.

Synonyme. Calcaria muriatica Ph., Chloretum calcicum, s. Calcii, Calcaria hydrochlorica, Murias Calcariae s. Calcis s. calcicus. *Muriate de Chaux, Chaux muriatée, Chlorure de Calcium.* Chlorcalcium, salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Kalk.

§ 212. *Bereitung.* Reiner kohlensaurer Kalk (körniger Marmor) wird in reiner officineller Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit entweder

zur Krystallisation oder zur Trockne verdunstet. — Oder man laugt den Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeistes mit Wasser aus, filtrirt, macht das Filtrat durch etwas Salzsäure merklich sauer, und fügt dann etwas mit Wasser zerrührtes rohes Schwefelcalcium zu, doch so, dass die freie Säure dadurch nicht neutralisirt wird. Durch das sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas werden die etwa in der Auflösung vorhandenen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle ausgeschieden. Man filtrirt die Lösung abermals, dampft das Filtrat zur Trockne ein, erhitzt die trockne Salzmasse in einem irdenen Tiegel bis zum glühenden Fluss, lässt dann erkalten, löst von Neuem in Wasser und dampft nach dem Filtriren zur Trockne oder zur Krystallisation ab. — Behufs der Anwendung als Entwässerungsmittel bedarf es der eben beschriebenen Reinigungsmethode nicht, sondern man dampft die Flüssigkeit, welche durch Auslaugung des Rückstandes von Salmiakgeist (Sal ammoniacum fixum der alten Chemiker) geradesweges in einem eisernen Kessel ein und schmilzt endlich das trockne Salz in irgend einem Tiegel.

§ 213. *Eigenschaften.* Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt das Chlorcalcium sehr leicht in grossen gestreiften sechsseitigen Prismen die 49,12 Proc. oder 6 MG. Krystallwasser enthalten, und, vor Zutritte der Luft nicht geschützt, sehr bald zerfliessen. Bis zu 100° erhitzt schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, und wird diese Flüssigkeit unter Umrühren, bei einer Temperatur, welche 145° nicht übersteigt, verdampft, so bleibt ein weisses krystallinisches Pulver (Calcaria muriatica sicca s. inspissata) zurück, welches 2 MG. oder 24⅓ Procent Wasser enthält, an der Luft schnell zerfliesst, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und beim Mengen mit Eis oder Schnee einen sehr hohen Kältegrad erzeugt. Die geistige Lösung brennt mit gelbrother Flamme, die wässrige ist farb- und geruchlos, neutral, schmeckt scharf, bitter, salzig und ist allen den Calciumsalzen und den alkalischen Chloriden im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen unterworfen. — Gewöhnlich wird nur das trockene pulverige Chlorcalcium in den Officinen vorräthig gehalten.

Wird das trockene Chlorcalcium noch weiter erhitzt und die Hitze allmälig bis zum Glühen gesteigert, so verliert es alles Wasser und kommt endlich in den feurigen Fluss; beim Erkalten erstarrt das Geschmolzene zu einer weissen durchscheinenden Masse von krystallinischem Gefüge (Calcaria muriatica fusa), welche in 100 Theilen aus 36,7 Calcium und 63,3 Chlor besteht, sich mit Wasser sehr stark erhitzt und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit giebt, indem beim Schmelzen durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft und Entweichen von Chlor etwas Calciumoxyd entstanden ist. Das geschmolzene Chlorcalcium wird häufig als Austrocknungsmittel für Gase angewandt, für Ammoniakgas ist es jedoch nicht anwendbar, da dieses davon absorbirt wird. Wasserleerer Weingeist löst in der Siedehitze mehr als die Hälfte ($\frac{7}{10}$) seines Gewichts geschmolzenes Chlorcalcium auf, aus der Auflösung schiessen beim Erkalten tafelförmige Krystalle an, welche eine Verbindung von Chlorcalcium mit 59 Proc. Alcohol sind.

Legrand hat über den Siedepunkt verschiedener wässerigen Chlorcalciumlösungen nachstehende Bestimmungen mitgetheilt. Die erste Zahlenreihe deutet die Höhe des Siedepunktes an, die zweite bezeichnet die dem letztern entsprechende Menge wasserleeren Salzes in 100 Theilen Wassers:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	10,0.	16,5.	21,6.	25,8.	29,4.	32,6.	35.6	38.5.	41,3.	44,0.	46,8.	49,7.
Temperatur:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	124°	126°	128°
	52,8.	55,6.	58.6	61,6.	64,6.	67,6.	70,6.	73,6.	79,8.	86,2.	92,4	98,2.
Temperatur:	130°	132°	136°	140°	144°	148°	152°	156°	160°	164°		
	104,6	110,9.	123,5	136,3.	149,4.	163,2.	178,1.	194,3.	212,1.	231,5.		
Temperatur:	168°	172°	176°	179,5°								
	252,8.	276,1	301,4.	325,0.								

§ 214. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den salzsauren Kalk an der Schmelzbarkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der mittelst des Löthrohrs gesteigerten Weingeistflamme, an der leichten Zerfliesslichkeit des Rückstandes und der reichlichen weissen Fällung seiner wässerigen Lösung durch Schwefelsäure, aber nicht durch Gypswasser. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus dem der gegebenen Beschreibung entsprechenden äussern Ansehen;

b. aus der vollkommenen Löslichkeit in Wasser und Weingeist zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit, endlich

c. aus der vollkommenen Indifferenz von Schwefelwasserstoffwasser gegen die wässerige Lösung vor und nach dem Zusatze von Aetzammoniak.

CALCIUM OXYDATUM.

$Ca\,O = 356{,}019$,

Synonyme. Oxydum calcicum, Calcaria, Calx. *Oxyde de Calcium, Chaux.* Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk.

§ 215. *Gewinnung und Eigenschaften.* Calcium an der Luft erhitzt, verbrennt zu Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk genannt. Das Calciumoxyd ist eine kräftige Base, ein Alkali, und findet sich im Mineralreiche in grosser Menge fertig gebildet vor, aber stets in Verbindung mit Säuren. Ein sehr häufiges Calciumoxydsalz ist das kohlensaure (§ 218), welches auch zur Gewinnung von säurefreiem Calciumoxyd dient, insofern es schon durch eine mässig starke Erhitzung in seine Bestandtheile, nämlich in Kohlensäure, welche als Gas entweicht, und in Calciumoxyd, welches zurückbleibt, zerlegt wird. Man nennt daher das Calciumoxyd gewöhnlich gebrannten Kalk (Calx s. Calcaria usta); je nach der Reinheit des zum Brennen angewandten Minerals ist die Reinheit desselben verschieden, am reinsten ist derjenige, welchen man durch Brennen von Kalkspath oder körnigem weissen Marmor erhält, am unreinsten der aus dem grauen Kalkstein (Flötzkalk) gewonnene. Das Brennen selbst geschieht in eigenthümlichen Oefen, Kalköfen.

Das reine Calciumoxyd besteht in 100 Theilen aus 72 Calcium und 28 Sauerstoff; es ist weiss, leicht zerreiblich, besitzt ein spec. Gewicht = 2,3, leuchtet in der Löthrohrflamme blendend weiss, ohne zu schmelzen, schmeckt laugenhaft, ätzend, zerstört organische Gebilde. An der Luft zerfällt er unter Absorption von Kohlensäure und Wasser zu Staub, zerfalllenem Kalk, einer Verbindung von kohlensaurem

und hydratischem Kalk. Mit Wasser übergossen erhitzt sich der gebrannte Kalk stark, berstet unter knisterndem Geräusch, stösst Wasserdämpfe aus, die mit feinem Kalkstaube vermischt sind, und zerfällt gänzlich zu einem Pulver, gelöschtem Kalk (Calx extincta), welches Kalkhydrat (Hydras calcicus = $CaO\ H^2O$) ist. Mehr Wasser verwandelt den gelöschten Kalk in einen dünnen weissen Brei (Kalkmilch) und sehr viel Wasser, das 800fache, löst ihn endlich ganz auf, wenn er nämlich vollkommen rein ist; beim Erwärmen der Auflösung (Aqua Calcis) scheidet sich ein Theil des aufgelösten wieder ab, weil das Calciumoxyd in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. — In einer Auflösung von Rohrzucker ist der Kalk in reichlicherer Menge löslich; überlässt man die Auflösung in Berührung mit der Luft sich selbst, so absorbirt sie Kohlensäure, der Kalk krystallisirt als wasserhaltiger kohlensaurer Kalk heraus, und der Zucker findet sich unverändert in der Flüssigkeit.

§ 216. *Erkennung.* Man erkennt die Kalkerde in Substanz an der alkalischen Reaction, der Unschmelzbarkeit in der Löthrohrflamme und dem dabei sich entwickelnden blendend weissen Lichte. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak getrübt wird. Diesen Forderungen entspricht übrigens nur der durch Brennen von reinem Marmor oder Kalkspath gewonnene Kalk; der Kalk aus Kreide oder gemeinem Kalkstein enthält mehr oder weniger Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd; der Kalk thierischen Ursprungs enthält phosphorsauren Kalk.

§ 217. *Kalkwasser.* Die Auflösung des gebrannten Kalkes in Wasser ist unter dem Namen Kalkwasser (Aqua Calcariae s. Calcis vivae s. ustae) officinell, und wird am besten auf die Weise bereitet, dass man 1 Theil frisch gebrannten Kalk durch Uebergiessen mit Wasser löscht und in eine Milch verwandelt, welche man in eine geräumige Flasche giesst, noch 50—80 Theile Wasser zufügt, das Ganze wohl umschüttelt, die Flasche verschliesst, den Inhalt sich klären lässt, und endlich das Klare mit einem Heber vom Bodensatz in das Standgefäss abzieht. Man unterschied früher ein Aqua Calcis prima, secunda und tertia, worunter man die verschiedenen Auslaugeflüssigkeiten verstand, welche durch successives Uebergiessen des Kalks mit neuen Portionen Wasser, nachdem man die vorhergehende abgelassen hatte, gewonnen wurden. Das dritte Kalkwasser wurde, als milder in seinen Wirkungen, vorzugsweise angewandt. Neuerdings hat *Kuhlmann* gezeigt, dass diese Unterscheidung keinesweges unbegründet ist, besonders wenn das Kalkwasser, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht aus reinem Kalkspath oder Marmor, sondern aus thonhaltigem Kalkstein bereitet wird. Dieser letztere enthält stets grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Kali, welches durch den entkohlensäuerten Kalk zersetzt wird, so dass bei der Einwirkung des Wassers das Kali als kaustisches Kali gelöst wird, das natürlicherweise in die ersten Auslaugflüssigkeiten vorzugsweise übergeht, und deren Causticität vermehrt.

Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, schmeckt laugenhaft, bräunt Curcumapapier und stellt die Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wieder her. Es enthält ungefähr $\frac{1}{800}$ Kalk

aufgelöst und trübt sich beim Erwärmen, indem ein Theil des aufgelösten Kalkes sich ausscheidet, da letzterer in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Dem Zutritte der Luft bloss gegeben, absorbirt das Kalkwasser Kohlensäure, wird trübe und lässt kohlensauren Kalk fallen, was so lange fortdauert, als sich noch freier Kalk im Wasser befindet; es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, widrigenfalls es bald untauglich wird. In Flüssigkeiten, welche freie oder gebundene Kohlensäure, freie Arsen- oder arsenige Säure, freie Phosphor-, Citron- und Weinsteinsäure enthalten, bringt Kalkwasser weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen des Kalkes mit den respectiven Säuren sind und sich in mehr oder weniger überschüssiger Säure wieder auflösen. Aus Flüssigkeiten, welche Talk- und Thonerde, oder irgend ein schweres Metalloxyd aufgelöst enthalten, schlägt es diese in Folge der grossen Verwandtschaft des Kalkes zu der auflösenden Säure nieder, und die Flüssigkeit enthält dann ein Kalksalz in Auflösung. —

Man erkennt das Kalkwasser als solches speciell an der alkalischen Reaction, an der Trübung, welche es beim Einblasen von Luft aus den Lungen erleidet, wobei es seine Alkalität verliert, und dem Verschwinden dieser Trübung beim Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Barytwasser). Es besitzt die gehörige Concentration, wenn es beim Erwärmen trübe wird, gegenfalls es zu wenig Kalk aufgelöst enthält.

CALCIUM OXYDATO-CARBONICUM.

$CaO\ CO^2 = 631,14.$

Synonyme. Calcaria carbonica, Carbonas calcicus. *Carbonate de Chaux, Chaux carbonatée.* Kohlensaurer Kalk

§ 218. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Salz kommt im Mineral- und Thierreich in grosser Menge und unter verschiedenen Formen in verschiedener Reinheit (Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kreide, Muschel- und Austerschaalen u. s. w.) vor und kann auch künstlich durch Fällung eines in Wasser aufgelösten Kalksalzes durch ein kohlensaures Alkali gebildet werden *). Weder der mineralische, noch

*) Der kohlensaure Kalk gehört zu den Körpern, die man dimorph nennt, weil er in zweierlei mit einander unvereinbaren Formen krystallisirt. Die eine, dem dreiaxigen Krystallisationssystem angehörend, wird die Kalkspathform, die andere zum ein- und einaxigen Krystallisationssysteme gehörig, die Arragonitform genannt, nach dem beiden Mineralien, welche beide Formen am ausgezeichnetsten darbieten. Man kann beide Formen auch künstlich hervorbringen. Lässt man kohlensauren Kalk aus seiner Auflösung in kohlensaurem Wasser langsam sich abscheiden, oder fällt man eine Auflösung von Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur mit einem kohlensauren Alkali und lässt den Niederschlag in der Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen, so bildet der erzeugte kohlensaure Kalk mikroskopische Krystalle von der Form des Kalkspaths. Lässt man dagegen die Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser im Wasserbad zur Trockene verdunsten, oder giesst man eine heisse Chlorcalciumlösung in eine heisse Lösung von kohlensaurem Ammoniak: so entstehen mikroskopische Arragonitkrystalle. Kohlensaurer Kalk bei starker Hitze, und unter hohem Drucke geschmolzen, krystallisirt beim Erkalten als Kalkspath; Arragonitkrystalle zerfallen

der künstlich dargestellte kohlensaure Kalk werden als Arzneimittel angewandt, wohl aber der animalische, nachdem er durch Auskochen mit Wasser und sorgfältiges Waschen von den organischen Gemengtheilen befreit, und nach dem Trocknen in feines Pulver verwandelt worden. Der also zum Arzneimittel vorbereitete kohlensaure Kalk führt verschiedene Benennungen, welche sich auf seinen Ursprung beziehen, so unterschied man früher Conchae praeparatae, Testae Ovorum ppt., Lapides Cancrorum ppt., welche verschiedene Mittel indess alle nur einen und denselben chemisch gleichartig zusammengesetzten Körper bezeichnen. Doch unterscheidet sich der kohlensaure Kalk thierischen Ursprungs von dem mineralischen und künstlichen durch einen geringen Gehalt von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde und auch wohl Spuren von Kieselsäure und Eisenoxyd, daher die Auflösung desselben in Salzsäure durch Aetzammoniak weiss, und durch Schwefelammonium grünlich getrübt wird, was mit einer Auflösung von reinem mineralischen kohlensauren Kalke (Kalkspath) nicht der Fall ist. — Der zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Kalk thierischen Ursprungs stellt ein weisses, geschmack- und geruchloses, in reinem Wasser unlösliches Pulver dar, welches durch Essig-, Salz- und Salpetersäure unter starkem Aufbrausen zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit aufgelöst wird. In starker Glühhitze entlässt es die Kohlensäure und löst sich dann im Wasser zu einer alkalisch-reagirenden Flüssigkeit (Kalkwasser). Wird der kohlensaure Kalk unter solchen Verhältnissen gebrannt, wo die Kohlensäure nicht entweichen kann, so schmilzt er; mancher Marmor ist geschmolzener kohlensaurer Kalk, während anderer durch Ablagerung aus kohlensaurem Wasser entstanden ist.

§ 219. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den kohlensauren Kalk als solchen, auf trockenem Wege: an dem blendend weissen Lichtscheine, welchen er beim Erhitzen auf Kohle oder Platindrath vor dem Löthrohre entwickelt, und der stark alkalischen Reaction des Rückstandes; auf nassem Wege: an der unter Aufbrausen erfolgenden Auflösung in Salzsäure, dem Ungetrübtbleiben der Auflösung durch Gypswasser, und der starken Trübung durch Schwefelsäure. Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Auflösung in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure — ein Rücksand: Gyps, Thon u. s. w.

b. durch Ungetrübtbleiben der Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser. und

c. durch eine nur sehr geringe weissliche oder grünliche Trübung durch Schwefelammonium — chemisch reiner kohlensaurer Kalk bleibt auch hier ungetrübt und verräth hierdurch seinen nicht thierischen Ursprung. Ein reichlicher Niederschlag verräth ein thierisches Kalksalz mit überwiegendem phosphorsaurem Kalk, als Knochenasche, Hornasche (Cornu Cervi ppt.), in welchem Falle das Präparat in concentrirtem Essig nur zum geringsten Theile löslich ist.

---

in der Hitze zu mikroskopischen Kalkspathkrystallen unter gleichzeitiger Aenderung des spec. Gew., welches beim Kalkspath 2,65, beim Arragonit 2,72 beträgt (*G. Rose.*).

CALCIUM OXYDATO-CHLORATUM.

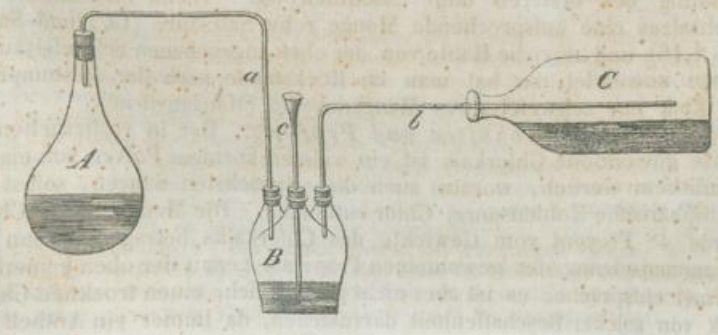
Synonyme. Calcaria chlorata, Chloretum s. Chloruretum Calcariae s. Calcis, Oxychloretum Calcariae, Calcaria oxymuriatica. *Chlorure de Chaux, Oxymuriate de Chaux.* Chlorkalk.

§ 220. *Bildung und Zusammensetzung.* Wenn Chlorgas über Kalkhydrat (gelöschten Kalk) geleitet wird, so wird es absorbirt, und man erhält ein weisses Pulver, von eigenthümlichem Geruch, welches zum grössten Theil im Wasser löslich ist und damit eine farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaction liefert, welche, ähnlich dem Chlor, nur nicht so schnell, Pflanzenfarben zerstört und riechende Substanzen geruchlos macht, und woraus Säuren durch den Geruch erkennbares Chlor entwickeln. In Folge dieses Verhaltens lässt sich daher das in vorstehender Weise erhaltene Präparat als eine Verbindung von Calciumoxydhydrat mit Chlor betrachten, worin das Chlor nur durch eine sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, so dass es dadurch nicht gehindert wird, den ihm eigenthümlichen Einfluss auf gefärbte und riechende Substanzen auszuüben. Berücksichtigt man jedoch das wohl erwiesene Verhalten, welches Schwefel in Berührung mit alkalischen Oxyden darbietet, so erscheint es naturgemässer auch hier einen ähnlichen Vorgang anzunehmen, und den Chlorkalk nicht als Product der unmittelbaren Vereinigung der beiden mit einander in Wechselwirkung gebrachten Körper zu betrachten, sondern ebenfalls als ein inniges Gemeng von zwei neuen, aus einer Wechselzersetzung zwischen Chlor und Calciumoxyd hervorgegangenen Verbindungen, Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk (Hypochloris calcicus), nämlich:

$$2\,CaO\,H^2O + 2\,Cl^2 = Ca\,Cl^2 + CaO\,Cl^2O + 2\,H^2O.$$

Ob diese Körper mit einander nur innig gemengt oder chemisch gebunden sind, wie z. B. oxalsaurer Kalk und Chlorcalcium in der von *Fritsche* entdeckten Verbindung, lässt sich nicht entscheiden, daher auch dem Präparat eine systematische Benennung nicht wohl gegeben werden kann. Vor der Hand dürfte es am zweckmässigsten sein, den Namen Calcaria chlorata (Chlorkalk) beizubehalten, wofür jedoch niemals die vieldeutige Bezeichnung Calcaria oxymuriatica (oxydirtsalzsaurer Kalk) und noch weniger Calcaria chlorica s. chlorinica (chlorsaurer Kalk) gebraucht werden sollte.

Um im Kleinen den Chlorkalk von einer den eben bemerkten Ver-



hältnissen möglichst entsprechenden Zusammensetzung zu erhalten, kann man sich des umstehend abgebildeten Apparats bedienen. In die cylindrische Flasche *C* sind 4 Pfund frisch gebrannter Marmor, welchen man mit nahe $1\frac{1}{2}$ Pfund Wasser zu einem etwas feuchten Kalkpulver gelöscht hat. Diese Flasche ist in einer hölzernen Wanne eingesenkt, um bequem Behufs der Abkühlung mit Wasser übergossen werden zu können, und durch das horizontale Rohr *b* mit der Flasche *B* verbunden, worin sich etwas Wasser befindet, das zur Absorption der mit dem Chlor übergehenden Salzsäure dienen soll. Durch den Trichter *c* wird Kalkmilch in die Flasche gegossen, sobald keine Absorption des Chlors durch das Kalkhydrat mehr stattfindet, was sich an dem Entweichen desselben durch die unlutirte Mündung der Flasche *C* erkennen lässt. In dem Kolben *A* befindet sich ein Gemeng aus 8 Pfund Kochsalz, 8 Pfund Braunstein und 20 Pfund Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist. Durch das Rohr *a* steht der Kolben mit *B* in Verbindung; beide Röhren sind mittelst durchbohrter, mit Wachs getränkter Pfropfen in den Flaschenmündungen befestigt, und ausserdem noch mit einem steifen Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser überkleidet. Der Kolben befindet sich in einem Sandbade, und wird in dem Maasse, als das sich entwickelnde Chlorgas von dem Kalkhydrat absorbirt wird, allmählig bis zum Sieden des Inhalts erwärmet. Die Flasche *C* wird aber während dem öfters behutsam gedreht, damit immer neue Flächen von Kalkhydrat mit dem Gase in Berührung kommen, und ausserdem durch Umschlagen von nassen Tüchern möglichst kühl erhalten. — Sobald ein reichliches Ausströmen von Chlor anzeigt, dass keine weitere Absorption stattfindet, giesst man Kalkmilch in die Flasche *B*, so dass das Rohr *a* ein wenig eintaucht, und lässt erkalten. Man entfernt die Flasche mit dem Präparat, nimmt dann den Apparat auseinander und giesst den Inhalt des Kolbens (doppeltschwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul) an einem Orte aus, wo kein Schaden verursacht werden kann. Hat man Gelegenheit, schwefelsaures Mangan an Techniker, z. B. Färber, abzulassen, so kann man jenen Rückstand auch mit Wasser verdünnen, mit Kalkmilch abstumpfen und die colirte Flüssigkeit zur Trockne verdunsten. Die trockne Salzmasse besteht nun aus schwefelsaurem Manganoxydul, gemengt mit schwefelsaurem Natron, welches für die technische Anwendung des ersteren ohne Nachtheil ist. Wenn man anstatt des Kochsalzes eine entsprechende Menge rohe Salzsäure (14 Pfund Säure von 1,16) und nur die Hälfte von der oben angegebenen Schwefelsäuremenge anwendet, so hat man im Rückstande nach der Abstumpfung mit Kalk nur schwefelsaures Manganoxydul (Manganvitriol).

§ 221. *Eigenschaften und Prüfung.* Der in vorhergehender Weise gewonnene Chlorkalk ist ein weisses körniges Pulver von eigenthümlichem Geruch, woraus auch die schwächsten Säuren, selbst die atmosphärische Kohlensäure, Chlor entbinden. Die Menge dieses Chlors würde 48 Procent vom Gewichte des Chlorkalks betragen, wenn die Zusammensetzung des gewonnenen Präparats genau der oben bemerkten Formel entspräche; es ist aber nicht gut möglich, einen trocknen Chlorkalk von solcher Beschaffenheit darzustellen, da immer ein Antheil des

Kalkhydrats dem Angriff des Chlors entgeht, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. Dieser Kalk ist wahrscheinlich in Form von basischem Chlorcalcium (Oxychloretum calcicum) darin enthalten. Der höchste Chlorgehalt, welchen man nach dem vorhergehenden Verfahren erzielt, ist 32 Procent; demnach sind in einem solchen Chlorkalk Calcium, Sauerstoff, Chlor und Wasser zu gleichen Atomen enthalten, oder es ist darin 1 MG. unterchlorigsaurer Kalk mit 1 MG. vierfach gewässertem zweifachbasischen Chlorcalcium verbunden ($= CaO\ Cl^2O + Ca\ Cl^2\ 2\ CaO + 4\ H^2O$), was in Procenten ausgedrückt 32,0 Chlor, 51,6 Kalk und 16,4 Wasser giebt. Von noch geringerem Chlorgehalt ist der Chlorkalk, welcher Behufs der technischen Anwendung in sehr grossem Maasstabe in eignen Fabriken bereitet wird, was einerseits daher rührt, dass bei der Fabrikation das Kalkhydrat in einem grösseren Verhältnisse angewandt wird, andererseits, dass im Grossen auch jener Chlorgehalt schwierig und nur mit Hilfe gewisser (rotirender) Vorrichtungen, die nicht in allen Fabriken eingeführt sind, erzielt werden kann, auch nicht immer die Temperatur niedrig genug erhalten werden kann, um einen Chlorverlust durch Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden.

Der Chlorkalk des Handels enthält selten mehr als 25 Proc. bleichendes Chlor, häufig noch viel weniger, zuweilen unter 8 Procent, ohne dass dieses sich durch das äussere Ansehen erkennen lässt. Billigerweise sollte daher wohl aller zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Chlorkalk von constanter, gesetzlich bestimmter Beschaffenheit *) sein, und zu diesem Behufe auch in den pharmaceutischen Laboratorien selbst nach einer bestimmten Angabe bereitet oder der käufliche vor der Anwendung mindestens einer controllirenden Prüfung unterworfen werden. Solche Prüfung lässt sich aber sehr schnell und hinreichend genau mit Hülfe einer in bestimmten Verhältnissen bereiteten Auflösung von Kaliumeisencyanür ausführen.

Eine solche Auflösung ist diejenige, welche im 2ten Theile unter dem Namen Chlorprobeflüssigkeit (Liquor chlorometricus) aufgeführt ist.

Behufs der Prüfung wägt man 100 Grane Chlorkalk genau ab, zerreibt sie in einem kleinen Mörser mit Wasser zu einem zarten Brei, giesst diesen in den graduirten Cylinder (Th. II. Absch. Geräthschaften), spühlt den Mörser zu wiederholten Malen mit soviel Wasser nach, als erfordert wird, um den Cylinder bis

*) Nach dem Pariser Codex soll der in den Officinen vorräthig gehaltene Chlorkalk (Hypochloris calcicus) 28½ Proc. Chlor enthalten; der flüssige Chlorkalk (Hypochlorite de Chaux liquide) soll sein doppeltes Volum Chlor enthalten, also fast noch einmal so viel als gutes Chlorwasser. Nach dem Hamburger Codex soll der daselbst vorgeschriebene Liquor Calcariae chloratae 5—6 mal stärker sein, als Chlorwasser, d. h. sein 5—6 faches Volum Chlorgas enthalten. — Unterwirft man in einem Kolben mit Gasableitungsröhre (§ 189) ein Gemeng aus 8 Unzen Kochsalz, 10 Unzen Braunstein, 20 Unzen Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, einer allmälig gesteigerten Erhitzung, so werden ungefähr 1½ Kubikfuss Chlorgas entwickelt. Leitet man nun dieses in eine Kalkmilch, welche auf 8 Unzen Aetzkalk 1½, 1, ¾, ½, ⅓ oder ¼ Kubikfuss Wasser (zu 66 Pfund) enthält, so erhält man eine Chlorkalklösung, deren Gehalt an Chlorgas sich dem Volum nach zum ganzen Volum der Flüssigkeit verhält, wie: 1 : 1; 1½ : 1; 2 : 1; 3 : 1; 4½ : 1; 6 : 1. Man lässt die Flüssigkeit absetzen und giesst klar ab. Bei dem bedeutenden Ueberschuss an Braunstein und Schwefelsäure ist man sicher, dass kein Theil des Kochsalzes der Zersetzung entgeht.

zum 100sten Theilstriche anzufüllen und vermischt nun das Ganze durch Schütteln, indem man die Oeffnung des Cylinders mit dem Daumen verschliesst. Die Flüssigkeit lässt man hierauf sich klären. Mittlerweile misst man ein Volum (= 500 Grane) von der Probeflüssigkeit ab, giesst diese in ein Becherglas, spült den Messcylinder sorgfältig mit Wasser nach und fügt endlich eine geringe Menge stark verdünnter Schwefelsäure hinzu. Zu der also vorbereiteten Probeflüssigkeit rührt man unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe von der abgelagerten Chlorkalklösung zu, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen von der Mischung beim Zusammenbringen mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung keine blaue Färbung mehr veranlasst. Diese Prüfung geschieht aber am besten auf die Art, dass man auf eine Glasplatte viele einzelne Tropfen solcher stark verdünnter Eisenchloridlösung (Liquor Ferri muriatici oxydati Ph. Bor.) fallen lässt, und bei der Prüfung einen solchen Tropfen mit dem Glasstabe berührt. Sobald, wie schon gesagt, keine Bläuung mehr stattfindet, ist die Prüfung vollendet, und man liest nun an dem Messcylinder ab, wieviel Volumtheile von der Chlorkalklösung verbraucht worden sind. Der Anzahl derselben entspricht ein Gehalt von 5 Granen wirksamen Chlor's. — Gesetzt also, man habe 27 Volumtheile verbraucht, so ist die Rechnung wie folgt:

$$27 : 5 = 100 : x \text{ also}$$

$$\frac{5 \times 100}{27} = 17\tfrac{1}{2} \text{ Procent Chlor.}$$

Der Vorgang bei dieser Prüfung beruht darauf, dass das Kaliumeisencyanür durch Chlor in Chlorkalium und Kaliumeisencyanid verwandelt wird, welches mit Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung kein Berlinerblau, also auch keine blaue Färbung erzeugt. 35 Grane Kaliumeisencyanür erfordern zu dieser Verwandlung $4\tfrac{1}{2}$ Gran Chlor, nämlich:

$$2\,(\overbrace{2\,KCy^2 + FeCy^2 + 3\,H^2O}^{\text{Krys. Kaliumeisencyanür}}) + \overbrace{2\,Cl}^{\text{Chlor}} = (\overbrace{3\,KCy^2 + Fe^2Cy^3}^{\text{Kaliumeisencyanid}}) + \overbrace{KCl^2}^{\text{Chlorkalium}}$$

folglich erfordern die in 1 Volum oder 500 Gran von der Probeflüssigkeit enthaltenen 60 Gran Kaliumeisencyanür 5 Gran Chlor. Der Zusatz von etwas stark verdünnter Schwefelsäure hat zum Zwecke, das Chlor frei zu machen.

§ 222. *Liquor Calcariae chloratae.* Die Chlorkalkflüssigkeit kann eigens durch Einleiten von Chlorgas in dünner Kalkmilch, wie im vorhergehenden § Anm. angegeben, oder auch durch Auflösen von Chlorkalk in Wasser, wobei man allerdings selten auf ein gleichförmiges Präparat rechnen kann, bereitet werden. Zu letzterem Behufe zerrührt man in einem Mörser 1 Theil Chlorkalk mit 10 Theilen Wasser, giesst die trübe Mischung in eine Flasche, lässt absetzen, und zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber behutsam ab. Filtriren darf man nicht, weil durch Berührung mit dem Papier die Auflösung sehr geschwächt wird.

Die Flüssigkeit ist farblos, reagirt alkalisch, riecht wie der Chlorkalk selbst und erleidet durch Säuren dieselbe Zersetzung; auch durch das Sonnenlicht wird sie zersetzt, aber in anderer Weise, es entsteht Chlorcalcium (salzsaurer Kalk) und Sauerstoff wird ausgeschieden, welcher aus concentrirten Lösungen gasförmig entweicht, in verdünnten dagegen gelöst bleibt, im Zustande von Wasserstoffhyperoxyd. Die Lösung des Chlorkalks bleicht die organischen Farbestoffe und zerstört die meisten durch Fäulniss organischer, besonders thierischer, Körper erzeugten riechenden Substanzen und Miasmen; daher die Wirksamkeit desselben

bei bösartigen stinkenden Geschwüren. Wenn man damit stinkende Stellen, Leichen u. dergl. m. wäscht, so ist der Geruch nach wenig Minuten völlig verschwunden. Diese Wirkung des Chlorkalks beruht höchst wahrscheinlich ebenfalls auf Abgabe von Sauerstoff an den organischen, riechenden oder färbenden, Körper, wodurch dieser entmischt und der Chlorkalk selbst in Chlorcalcium verwandelt wird. Bei der Application des Chlorkalks (als Auflösung) auf den lebenden Organismus hat man demnach eine dreifache Wirkung zu berücksichtigen, nämlich die Wirkung des vorhandenen freien Kalks, die Wirkung des Sauerstoffs und die secundäre Wirkung des Chlorcalciums (salzsauren Kalks).

CALCIUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.

Synonyme. Calcaria phosphorica animalis, Phosphas calcicus animalis, Cornu Cervi s. Ebur ad albedinem ustum, Ossa ad albedinem usta etc. *Phosphate de Chaux* ou *Chaux phosphatée animale, Os calciné au blanc.* Knochenerde, Beinasche.

§ 223. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Salz wird durch Glühen von thierischen Knochensubstanzen bei Zutritte der Luft gewonnen; hierbei werden die organischen Bestandtheile der Knochensubstanz, welche zwischen 40 und 33 Proc. betragen, zerstört, und die anorganischen bleiben mit Beibehaltung der Form der ursprünglichen Knochensubstanz zurück. Man nennt diesen Rückstand Beinasche oder Knochenerde. Einige Arten derselben wurden früher als Arzneimittel angewandt, und darunter besonders das Cornu Cervi ustum ppt.; es wirkt ein wenig säureabsorbirend, sonst aber örtlich indifferent. Gegenwärtig wird die Beinasche meistens nur zur Ausscheidung der Phosphorsäure benutzt und meistens aus Thierknochen bereitet. — Die Beinasche oder Knochenerde besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, in ungleichen relativen Verhältnissen bei verschiedenen Thierarten, und gemengt mit kleinen, ebenfalls veränderlichen Quantitäten von phosphorsaurer Magnesia und Fluorcalcium. Der Gehalt an phosphorsaurem Kalk beträgt zwischen 85 und 96 Proc. Ein Theil des kohlensauren Kalkes ist beim Brennen in Aetzkalk übergegangen, denn frisch gebrannte Knochen geben mit Wasser eine alkalisch-reagirende Flüssigkeit, welche beim Einblasen von Luft aus den Lungen weiss getrübt wird. Im Uebrigen erscheint die Beinasche im gepulverten Zustande als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in Salz- und Salpetersäure unter geringem Aufbrausen zu einer sauren Flüssigkeit löslich, wenig in Essigsäure. Die Auflösungen werden durch Schwefelsäure, Aetzammoniak und essigsaures Kali reichlich mit weisser Farbe gefällt. Auf Platinblech erhitzt wird das Pulver nicht geschwärzt. Dieses Gesammtverhalten kann zur Erkennung des phosphorsauren Kalkes (Knochenerde) als solchen dienen. — Unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus war ehemals ein saurer phosphorsaurer Kalk officinell, welcher bereitet wurde, durch Digestion von 5 Theilen gebrannten Knochen mit 3 Theilen Schwefelsäure, wodurch nur $\frac{5}{8}$ des darin enthaltenen Kalkes als Gyps abgeschieden wurden. Es enthält derselbe in 100 Theilen nahe 72 Säure und 28 Kalk, erleidet durch Aetzammoniak, Weingeist und Schwefelsäure reichliche

Trübung, giebt beim Verdunsten einen unkrystallisirbaren, zerfliesslichen sehr sauren Syrup, und nach dem Glühen durch Uebergang in *a*phosphorsaures Salz ein durchsichtiges, geschmackloses unlösliches Glas.

CALCIUM SULFURATUM.

Synonyme. Calcaria sulfurata Ph. Bor., Sulfuretum calcicum. Hepar Sulfuris calcareum. *Sulfure de Calcium, Foie de Soufre calcaire.* Schwefelcalcium, Kalkschwefelleber.

§ 224. *Bereitung und Eigenschaften. a.* Fein gemahlener gebrannter Gyps wird mit $\frac{1}{3}$ fein gepulverter Kohle, am besten Kienruss, einer durch mehre Stunden unterhaltenen, bis zum Weissglühen gesteigerten Hitze, am besten im Töpferofen, ausgesetzt. Durch die Kohle wird das schwefelsaure Calciumoxyd unter Bildung von Kohlenoxyd zu Schwefelcalcium reducirt, nämlich:

$$\underset{\text{Gyps}}{\overline{Ca\,O\,SO^3}} + \underset{\text{Kohle}}{\overline{4\,C}} = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{\overline{Ca\,S}} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{\overline{4\,CO}}.$$

Die preussische Pharmacopöe schreibt $\frac{1}{7}$ Kohlenpulver vor, in solchem Falle gewinnt man zwar ein sehr weisses Präparat, welches aber mehr als zur Hälfte aus schwefelsaurem Kalk besteht.

b. Man bereitet ein inniges Gemisch aus feingepulvertem gebrannten Kalk (wie man ihn durch Erhitzung von frisch zu Staube gelöschtem Kalk erhält) und halb soviel Schwefel, füllt dieses fest in einen Tiegel ein, bedeckt das Gemeng mit einer dünnen Lage von Kalkpulver, legt einen Deckel auf und erhitzt den Tiegel allmälig bis zum Glühen. Hierbei wird das Calciumoxyd zu $\frac{3}{4}$ in Schwefelcalcium und zu $\frac{1}{4}$ in schwefelsauren Kalk verwandelt, nämlich:

$$4\,Ca\,O + 4\,S = Ca\,O\,SO^3 + 3\,Ca\,S.$$

Man lässt erkalten, nimmt die obere Decke hinweg und verwahrt das Präparat in einem wohl zu verschliessenden Glase.

Das Schwefelcalcium ist ein weisses oder röthlich-weisses Pulver, welches zwischen 400—500 Theile Wasser zur Lösung bedarf, und, an der Luft ausgebreitet, schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Auflösung ist farblos, reagirt alkalisch, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, welcher sich auch daraus beim Zusatz einer Säure reichlich entwickelt, indem nämlich in solchem Falle unter Wasserzersetzung einerseits Calciumoxyd entsteht, welches sich mit der zugesetzten Säure vereinigt, und andererseits der Schwefel an den Wasserstoff tritt, Schwefelwasserstoff erzeugend, der zum Theil in Gasform entweicht, zum Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —

Werden Schwefelcalcium, Schwefel und Wasser anhaltend mit einander gekocht, so wird eine grosse Menge Schwefel noch aufgelöst, und die rothgelbe Flüssigkeit enthält nun Fünffachschwefelcalcium (CaS^5), welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Dieselbe Schwefelungsstufe bildet sich ebenfalls, wenn Kalkmilch mit Schwefel gekocht wird, gleichzeitig ist dann aber in der Flüssigkeit auch unterschwefeligsaurer Kalk enthalten, welcher jedoch während des Kochens zum grössten Theile in schwefeligsauren Kalk und Schwefel zerfällt, nämlich:

Kalk	Schwefel		Unterschwefeligsaurer Kalk		Schwefelcalcium
$3\ Ca\ O$	$+\ 12\ S$	$=$	$CaO\ S^2O^2$	$+$	$2\ Ca\ S^3$.

§ 225. *Erkennung.* Man erkennt die Kalkschwefelleber am äusseren Ansehen und dem oben erwähnten Verhalten bei Einwirkung irgend einer Säure. — Die gute Beschaffenheit wird bedingt durch eine möglichst vollständige und von reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas begleitete Auflösung in verdünnter Salzsäure.

CALCIUM SULFURATO-STIBIATUM.

Synonyme. Calcaria sulfurato-stibiata Ph. Bor., Calcium stibiato-sulfuratum, Sulfuretum stibioso-calcicum, Sulfostibiis calcicus crudus, Calx Antimonii c. sulfure *Hoffmanni. Sulfure calcaire antimonié, Foie de Soufre calcaire antimonié.* Schwefelspiessglanzkalk, spiessglanzhaltiger Schwefelkalk.

§ 226. *Bereitung und Eigenschaften.* Nach den meisten Vorschriften soll dieses Mittel durch Glühen eines Gemenges aus Schwefel, Kalk und Schwefelspiessglanz oder auch Spiessglanzmetall bereitet werden, wobei die von den verschiedenen Pharmakopöen vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzien sehr mannigfaltig untereinander abweichen. Ausserdem ist es auf diesem Wege nicht möglich, auch nach einer und derselben Vorschrift ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Je nach der grösseren oder geringeren Feinheit der Materialien, je nach der in Arbeit genommenen absoluten Quantität, je nach der schneller oder langsamer gesteigerten Temperatur u. s. w. wird der Gehalt des Präparats an dem wesentlich wirksamen antimonschwefeligen Schwefelcalcium verschieden ausfallen.

Um aber allen diesen Uebelständen zu entgehen, bereitet man das Mittel am zweckmässigsten durch inniges Zusammenreiben von Mineralkermes mit der 4fachen Menge Kalkschwefelleber. Man erhält auf diese Weise ein blassbräunliches Pulver, welches fast vollständig in Wasser löslich ist, zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von hepatischem Geruch und Geschmack. Säuren und saure Salze entwickeln damit Schwefelwasserstoffgas unter Fällung von Schwefelantimon von feuerrother Farbe. Das auf trockenem Wege gewonnene Präparat enthält eine grosse Menge antimonsauren Kalk, welcher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

§ 227. *Erkennung.* Man erkennt die Individualität und gute Beschaffenheit des Schwefelspiessglanzkalks an der orangerothen Färbung, welche er beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure annimmt und der gleichzeitig erfolgenden reichlichen Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

CARBO.

Synonyme. Charbon. Kohle.

§ 228. *Bildung.* Wenn nicht flüchtige organische Substanzen bei Ausschluss der Luft bis zum Glühen erhitzt werden, so erleiden sie eine Entmischung, und es werden Wasser und kohlenstoffärmere flüchtige kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Producte erzeugt, welche in Gasform entweichen, während der Ueberrest des Koh-

lenstoffs mit den übrigen nicht flüchtigen anorganischen Bestandtheilen der organischen Substanz in Gestalt von Kohle zurückbleibt. Diese Kohle wird in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, je nachdem die zersetzte Substanz vorher schmolz oder nicht. Im ersten Falle ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller grosser Poren, glänzend, spröde und leicht zu pulvern, aber schwer zu Asche zu verbrennen. Im zweiten Falle hat die Kohle die Form der zersetzten Substanz beibehalten, ist voller mikroskopischer Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzenstoff waren. War die der Verkohlung unterworfene Substanz ein stickstoffreicher thierischer Körper, so findet sich nicht blos unter den gasförmigen Producten eine beträchtliche Menge Ammoniak, sondern die rückständige Kohle zeigt sich auch, je nach dem Grade der Erhitzung, mehr oder weniger stickstoffhaltig. — Man unterscheidet in pharmakologischer Beziehung folgende Arten von Kohle.

1. *Carbo vegetabilis.* Die Pflanzenkohle nach obiger Weise aus nicht schmelzbaren Pflanzenkörpern erhalten, erscheint stets undurchsichtig, schwarz, zuweilen stellenweis metallisch glänzend, ist geruch- und geschmacklos, unschmelzbar und feuerbeständig; sie enthält neben einer geringen Menge unorganischer Stoffe, welche dasjenige ausmachen, was man Asche nennt, wenn jene vegetabilischen Substanzen beim Zutritte der Luft vollständig verbrannt werden, und aus Kieselerde, alkalischen und erdigen Salzen, Eisen- unn Manganoxyd besteht, noch eine geringe Menge Wasserstoff chemisch gebunden. Sie ist sehr locker und porös und wird auf nassem Wege weder durch Alkalien noch durch Säuren verändert. Ungeachtet dieser scheinbaren Indifferenz offenbart doch diese Kohle in anderer Beziehung eine ausgezeichnete chemische Wirksamkeit, welche gewiss im innigen Zusammenhange mit ihren Heilkräften steht. Nämlich ausser der, den porösen Körpern im Allgemeinen eigenthümlichen Eigenschaft, Gasarten einzusaugen und zu verdichten, besitzt die Kohle im ausgezeichneten Grade noch das Vermögen, farbige und riechende Substanzen, verschiedene Salze und andere Stoffe aus Flüssigkeiten aufzunehmen, und die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und aufzuhalten, wo sie bereits eingetreten ist. Auf jener ersteren Eigenthümlichkeit beruht die technisch-wichtige Anwendung der Kohle zum Entfuseln des Branntweins, zur Trinkbarmachung des verdorbenen Wassers u. d. m., durch die zweite wird ihre Heilwirkung beim Brande, und bei stinkenden Effluvien krankhafter Natur bedingt. — Diese Wirksamkeit der reinen Kohle wird höchst wahrscheinlich nicht sowohl durch eine chemische, als vielmehr durch mechanische Anziehung bedingt, welche von gleicher Art ist mit derjenigen, die man gewöhnlich als Flächenanziehung bezeichnet, und deren Intensität jedenfalls in genauer Beziehung stehen mag, sowohl zu der Beschaffenheit der Poren und der Oberfläche der Kohle, als auch zu dem Krystallisationsbestreben und zu der relativen Grösse der kleinsten Theile der abgeschieden werdenden Substanz. Indem nämlich die Flüssigkeit in die kleinsten Poren des starren Körpers eindringt, bleiben die darin aufgelösten oder suspendirten Stoffe auf der Oberfläche des starren Körpers haften und bedingen eine weitere Nie-

derschlagung der in der Flüssigkeit vorhandenen ihnen ähnlichen Theile, ganz in ähnlicher Weise, wie in einer krystallrechten Salzlösung, in Folge einer ähnlichen Anziehung zwischen den abgeschiedenen und den noch aufgelösten ähnlichen Theilen, mehr Salz herauskrystallisirt, als nach der Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit der Fall sein sollte. Nicht poröse, obwohl äusserst fein zertheilte Kohle, wie z. B. Russkohle, ebenso grossporige glänzende Kohle, wie man sie durch Verkohlung schmelzbarer organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, erhält, besitzen jene oben beschriebene Eigenschaft der Holzkohle nicht.

Zur medicinischen Anwendung wählt man vorzugsweise die Kohle leichter nicht harziger Holzarten, z. B. von Lindenholz, sie wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann wieder geglüht, von aller Asche sorgfältig gereinigt, in feines Pulver verwandelt und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die also zubereitete Kohle (Carbo vegetabilis praeparatus) ist ein schwarzes, wenig glänzendes, geschmack- und geruchloses, voluminöses Pulver, woraus reines Wasser nichts aufnimmt, so dass es, nachdem es damit digerirt und wieder abfiltrirt worden, weder durch Kalkwasser, noch durch Baryt- und Silberlösung eine Fällung erleidet.

2. *Carbo animalis.* Die Thierkohle bleibt als Rückstand in den Destillationsgefässen zurück, wenn thierisch-organische Substanzen, als Knochen, Haare, getrocknetes Blut, Muskelfleisch, unter abgehaltenem Luftzutritte geglüht werden. Dieser Rückstand wird fein gepulvert, mit destillirtem Essig und Wasser nach einander ausgelaugt, dann getrocknet und abermals geglüht. Diese zubereitete Thierkohle (Carbo animalis praeparatus) ist ebenfalls sehr locker und porös und besteht aus den im Essig unlöslichen Theilen des Knochengerüstes und der eigentlichen Thierkohle, wovon jene durchdrungen sind. Wird die rohe Thierkohle, anstatt mit Essig und Wasser, zuerst mit Salzsäure zu wiederholten Malen und dann mit Wasser ausgekocht, so werden hierdurch alle unorganischen Theile entfernt, und es bleibt die reine Thierkohle (Carbo animalis purus Acido muriatico correctus) zurück, welche eine chemische Verbindung von Stickstoff mit überwiegendem Kohlenstoff ist, und deren Stickstoffgehalt um so grösser ausfällt, bei je niederer Temperatur die Verkohlung stattgefunden und je kürzere Zeit das Glühen fortgesetzt worden.

Die reine Thierkohle ist, wie die Pflanzenkohle, undurchsichtig, schwarz, geruch- und geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig und brennbar, doch verbrennt sie weit schwieriger, als die Pflanzenkohle. In ihrer farbe- und geruchzerstörenden Wirkung übertrifft sie die Pflanzenkohle um vieles, ebenso auch in ihrer Eigenschaft, bittere Extraktivstoffe aus Pflanzenaufgüssen zu entfernen. Enzian-, Quassia-, Wermuth-, Aloëaufgüsse u. m. a. werden dadurch entbittert. Die Eigenschaft der rohen Thierkohle, mehrere Metallsalze aus ihren Auflösungen abzuscheiden, wird aber nicht sowohl durch die Kohle selbst, als vielmehr durch die basischen und salzigen Bestandtheile derselben bedingt, welche die Ausscheidung der Metalle in Form von unlöslichen basischen Salzen oder Schwefelverbindungen veranlassen. Die eigenthümliche Wirksamkeit der Thierkohle sowohl als Scheidungsmittel, als auch als

Heilmittel dürfte zum Theile zwar ebenfalls durch dieselben Verhältnisse wie bei der Pflanzenkohle, zum Theil aber auch durch die so verschiedene chemische Beschaffenheit bedingt sein *). Der verschiedene Grad der Verkohlung dürfte aber in letzterer Beziehung einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Art und die Intensität dieser Wirksamkeit ausüben; grade über diesen Punkt fehlen aber genaue vergleichende Versuche.

3. *Carbo Spongiae.* Schwammkohle, durch Verkohlung des Meerschwamms erhalten, enthält nebst den Bestandtheilen der unausgewaschenen Thierkohle noch Kieselerde und eine geringe Menge Jod in ihrer Mischung, welchem letzteren die specifische Wirkung dieser Kohle gegen den Kropf zugeschrieben wird. — Das Jod ist aus dem Meerwasser, dem Medium, worin der Schwamm vegetirt, in den Organismus desselben übergegangen und ein integrirender Bestandtheil des letzteren geworden, so dass es nur nach Zerstörung der Organisation durch Wasser wieder ausgezogen werden kann. Wird die Desorganisation bis zur vollständigen Verkohlung gesteigert, so entweicht der grösste Theil des Jods. Es ist daher die Form von Kohle, in der der Meerschwamm gewöhnlich gereicht, gewiss die unzweckmässigste, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Jod die specifische Wirksamkeit des Schwammes bedingt. In dem völlig verkohlten Schwamme sind übrigens Substanzen enthalten, welche in dem bloss gerösteten Schwamme fehlen, nämlich Schwefelcalcium und Schwefelcyannatrium; ersteres macht durch die Schwefelwasserstoffentwickelung, welche es veranlasst, den Gebrauch der Schwammkohle sehr Widerwillen erregend.

CARBONIUM.

C = 75,12.

Synonyme. Carboneum. *Carbone.* Kohlenstoff.

§ 229. *Vorkommen.* Der Kohlenstoff gehört zur Klasse der unschmelzbaren, feuerbeständigen, nicht metallischen Elemente und kommt in der Natur in 2 Formen isolirt vor, die man durch weiss und schwarz unterscheiden kann. Der reine weisse Kohlenstoff ist der Diamant, der schwarze ist der Graphit (§ 503). In ersterer Form ist es noch nicht geglückt, den Kohlenstoff durch Kunst herzustellen, wohl aber in der zweiten, indem man eine in der Schmelzhitze gesättigte Auflösung von Kohle in Gusseisen langsam erkalten lässt, wobei ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffes sich auf der Oberfläche der er-

*) Die weder mit Essig, noch mit Salzsäure ausgezogene Thierkohle (Carbo animalis crudus) enthält je nach der thierischen Substanz, woraus sie gewonnen, eine grössere oder geringere Menge anorganischer Gemengtheile, als phosphorsauren Kalk, Kochsalz, Schwefelcalcium, Schwefelcyannatrium, Eisen, letzteres besonders die aus Blut und Fleisch gewonnene Kohle. In früherer Zeit wurde diese rohe Thierkohle häufiger als gegenwärtig in der Heilkunde angewandt, unter der Form von gebrannten Maulwürfen, Schwalben, Schuhsohlen (Talpae ustae, Hirundines ustae, Soleae ustae) u. a. m. Die in neuerer Zeit als Heilmittel empfohlene Fleischkohle (Carbo carnis) ist im Wesentlichen nicht von jenen älteren Mitteln unterschieden. Dass die eben erwähnten Einmengungen die specifike Wirksamkeit dieser Kohle zum Theil bedingen, unterliegt kaum einem Zweifel.

starrenden Masse in grossen blätterigen Krystallen absondert. Die chemische Identität des Diamants und Graphits geht daraus hervor, dass beide, wenn sie sonst frei sind von allen anorganischen Einmengungen, beim Verbrennen in reinem Sauerstoffgase Kohlensäuregas als einziges Produkt liefern. Der Name Kohlenstoff ist von der Kohle hergenommen, welche beim Erhitzen organischer Substanzen bei Ausschluss der Luft zurückbleibt und zum grössten Theil aus Kohlenstoff besteht.

§ 230. *Chemischer Character.* In Betreff seines chemischen Charakters steht der Kohlenstoff den säurefähigen Metallen sehr nahe; er verbindet sich mit vielen Metallen, ohne ihre Metallität zu zerstören, vielmehr tritt diese dann noch ausgezeichneter hervor, wie z. B. im Stahl, einer Verbindung von Eisen und Kohlenstoff. Unter allen Körpern besitzt aber der Kohlenstoff die grösste Anziehung zum Sauerstoffe, in hoher Temperatur entzieht er letzteren fast allen Körpern, Kohlenoxyd und Kohlensäure erzeugend, zwei in isolirter Form gasförmig auftretende Verbindungen. Die Kohlensäure, ein Bestandtheil vieler Heilmittel, ist § 18 abgehandelt; das Kohlenoxydgas macht zwar keinen Bestandtheil irgend eines Heilmittels aus, doch ist es als ein Gift, welches schon öfters zur Selbsttödtung angewandt worden, von ärztlichem Interesse. Es wird bei jeder Verbrennung unter geringem Luftzutritte gebildet, und die in solchen Fällen von den Kohlen aufsteigenden blauen Flämmchen sind Kohlenoxydgas, welches durch irgend einen Luftzug aus der innern Gluth emporgedrängt wird, und auf der Oberfläche zu Kohlensäure verbrennt. Das reine Kohlenoxydgas ist farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser sehr wenig löslich, fast von demselben spec. Gewichte als die atmosphärische Luft, brennt mit hellblauer Farbe. Thiere sterben sogleich in Kohlenoxydgas, und Menschen, die es zu athmen versuchten, fielen besinnungslos nieder; mit $\frac{1}{4}$ atmosphärischer Luft eingeathmet bewirkt es Schwindel und Ohnmacht. Mit feuchtem Chlorgas zerfällt es unter Vermittelung des Wassers in Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Es besteht aus 43,32 Kohlenstoff und 56,68 Sauerstoff *). Noch einige andere den organischen Verbindungen sich anreihende Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff sind die Kleesäure (§ 53), die Honigsteinsäure, die Krokon- und Rhodizinsäure (§ 373).

Ausser mit dem Sauerstoffe geht der Kohlenstoff noch mit den meisten übrigen Nichtmetallen Verbindungen ein, wovon mehrere theils

*) Kohlendunst. Das Kohlenoxydgas darf übrigens nicht mit dem, dem thierischen Leben nicht minder nachtheiligen, sogenannten Kohlendunst verwechselt werden, welcher aus entzündetem aber noch nicht völlig verkohltem Holze, Torf u. a. m., bei abgeschlossenem Luftzuge sich entwickelt, im Zimmer einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch verbreitet und bei kurzem Aufenthalte darin, Schwindel, Kopfschmerzen, Erbrechen, sogar den Tod verursacht, wenn man nicht schnell ins Kühle und in frische Luft zu kommen sucht. Dieser schädliche gasförmige Körper ist weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch Kohlenwasserstoffgas, sondern ein eigenthümliches brenzliches Product der unvollkommenen Verkohlung, dessen Isolirung noch nicht geglückt ist. Höchst wahrscheinlich ist er auch im rohen Holzessig enthalten (m. vgl. bezügl. der durch Kohlendunst veranlassten Intoxicationssymptome *Wibmer* in seinem trefflichen Werke: Die Wirkung der Arzneimittel und Gifte. II. 42—61.).

mittelbar, theils unmittelbar zu den chemischen Heilmitteln gehören; so das Cyan, die Grundlage der Blausäure, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehend (§ 272), der sogenannte Schwefelalkohol aus Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetzt (§ 231). In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Kohlenstoff die materielle Grundlage vieler ätherischen Oele, sowohl natürlicher (Terpenthinöl, Citronöl, Wachholderöl, Sadebaumöl, Steinöl, Rosenöl, Copaivaöl), als auch solcher, die als Entmischungsprodukte organischer Körper gewonnen werden, (Aetherin, Weinöl, Wachsöl, Paraffin, Ceten, Eupion, Benzin, Naphtalin); ebenso auch der verschiedenen Kohlenwasserstoffgase, welche mehr oder minder rein beim Verkohlen aller organischen Substanzen sich erzeugen, als Leuchtgas grosse technische Anwendung finden, und deren natürliches Vorkommen in Bergwerken, wo sie mit dem Namen feuriger Schwaden, schlagende Wetter, bezeichnet werden, sehr oft gefährliche Explosionen herbeiführen, welche in ihren Folgen äusserst furchtbar sind und darin ihren Grund haben, dass das in Klüften eingeschlossene Gas beim Oeffnen dieser Räume ausströmt, sich mit der atmosphärischen Luft vermischt, und so ein Luftgemeng erzeugt, welches sich am Grubenlicht entzündet und verbrennt, wobei die aus der Verbrennung resultirenden Produkte, Kohlensäuregas und Wasserdampf, durch die sich dabei entwickelnde ausserordentliche Hitze eine so plötzliche und gewaltige Ausdehnung erleiden, dass alle im Wege stehenden Körper mit furchtbarer Kraft niedergeworfen oder emporgeschleudert werden. — Endlich bilden noch Kohlenstoff, Wasser- und Sauerstoff in gegenseitiger Vereinigung, entweder für sich allein, wie bei den meisten Körpern vegetabilischen Ursprungs, oder mit Hinzutritte von Stickstoff, besonders im Thierreiche, die materiellen Grundlagen aller sogenannten organischen Stoffe. Zuweilen treten noch dazu Schwefel und Phosphor.

CARBONIUM SULFURATUM.

$CS^2 = 477,46.$

Synonyme. Carbonium sulfuratum, Sulfidum Carbonii s. Carbonei s. carbonicum, Alcohol Sulfuris. *Sulfide de Carbone* ou *carbonique.* Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffsulfid, Schwefelalkohol.

§ 231. *Bildung und Eigenschaften.* Der Schwefelkohlenstoff wird in chemischen Fabriken durch Hinüberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen und Rectificiren des sehr schwefelreichen Destillats bereitet. — Es ist eine farblose, wasserhelle, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend widerlichem Geruche, scharfem brennenden Geschmack, siedet bei + 42°, fängt leicht Feuer und verbrennet mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefeligsauren Dämpfen, besitzt ein spec. Gewicht = 1,272, besteht in 100 Theilen aus 15,97 Kohlenstoff und 84,03 Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen, ist selbst ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, Kampfer und viele Harze; $\frac{1}{1000}$ Jod färbt den Schwefelkohlenstoff blauroth, $\frac{1}{2000}$ mehr rosenroth; vom Schwefel nimmt es das Doppelte, vom Phosphor das Achtfache seines Gewichtes auf und lässt beim freiwilli-

gen Verdunsten der Lösungen beide krystallisirt zurück. Der Schwefelkohlenstoff verhält sich gegen Schwefelalkalimetalle wie eine Säure und vereinigt sich mit ihnen zu kohlenschwefeligen Schwefelsalzen (Sulfocarbonates s. Sales sulfocarbonici), worin der Sauerstoff der kohlensauren Salze durch Schwefel ersetzt ist z. B. das schwefelkohlensaure Kali oder kohlenschwefelige Schwefelkalium (Sulfocarbonas Kalicus) $= KSCS^2$. — Kaustische Alkalien lösen den Schwefelkohlenstoff langsam auf und verwandeln sich dabei in ein Gemisch von kohlensaurem und kohlenschwefelsaurem Salze ($3\,KO + 3\,CS^2 = KOCO^2 + 2\,KSCS^2$). Wird zur Auflösung eines kohlenschwefeligsauren Schwefelsalzes eine Säure zugesetzt, so bildet sich unter Wasserzersetzung kohlenschwefeliger Schwefelwasserstoff oder Kohlenschwefelwasserstoffsäure $= HS^2 + CS^2$.

Eine Verbindung ganz eigenthümlicher Art geht das Kohlensulfid mit dem Aethyloxyd ein. Wenn man nämlich 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 6 Theilen wasserfreien Alkohols löst, und dann allmälig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis endlich die Flüssigkeit aufgehört hat, alkalisch zu reagiren, so entsteht in derselben ein Doppelsalz bestehend aus kohlenschwefeligem Aethyloxyd und kohlenschwefeligem Kali ($= C^4H^{10}O\,CS^2 + KO\,CS^2$), welches durch eine stärkere Säure so zersetzt werden kann, dass das Kali abgeschieden, und durch ein MG. Wasser ersetzt wird. Man erhält nun $C^4H^{10}O,\,CS^2 + H^2OCS^2$, welches *Berzelius* Aethyloxyd-bisulforcarbonat, *Zeise* aber, der Entdecker dieses Körpers, Xanthogensäure nennt, von ξανθος, gelb, weil sie mit Kupferoxydul eine schöne gelbe Verbindung giebt. Das Aethyloxyd-bisulfocarbonat zerlegt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen, indem das Alkali die Stelle des Hydratwassers einnimmt.

§ 232. *Erkennung.* Man erkennt den Schwefelkohlenstoff rücksichtlich seiner Wesenheit und guten Beschaffenheit leicht an den eben beschriebenen Eigenschaften. Gewöhnlich bewahrt man ihn unter einer Wasserschicht, um die Verflüchtigung zu verhindern.

CHINIUM.

$\bar{C}h = C^{20}H^{24}N^2O^2 = 2055{,}53.$

Synonyme. Chininum. *Quinine.* Chinin.

§ 233. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Chinin ist eine organische Base (§ 29.) und bildet einen der wesentlich wirksamen Bestandtheile der Chinarinden, besonders der Königschina, worin es in grösserer Menge als in der braunen Rinde, worin das Cinchonin vorherrscht, in Verbindung mit Chinagerbsäure und Chinasäure *)

*) Die Chinasäure (Acidum chinicum $\bar{C}h = C^{14}H^{22}O^{11}$) kommt ausser in den Chinarinden noch im Splint der Tannen und vielleicht noch vielen anderen Bäumen vor; meistens findet sie sich in Verbindung mit Kalk. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch starr, schmilzt in der Hitze und wird zersetzt Sie ist bis jetzt noch nicht arzneilich angewandt worden, und daher nur mittelbar als Bestandtheil der officinellen Chinarinden von pharmakologischem Interesse, doch ist in letzterer Zeit auch das künstlich bereitete chinasaure Chinin zur arzneilichen Anwendung in Vorschlag gebracht worden, auch macht sie in Verbindung mit Kalk den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaextracts aus.

enthalten ist. — Isolirt wird es durch Zerlegung des schwefelsauren Chinins mittelst Ammoniaks dargestellt.

Es stellt ein weisses, nicht krystallinisches Pulver dar, erweicht zwischen den Fingern, ballt wie Harz zusammen, schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit und verliert dabei $14\frac{1}{2}$ Proc. Wasser. Bei weiterer Erhitzung wird es zersetzt und verkohlt. Von kaltem Wasser erfordert das Chinin mehr als 400 Theile zur Auflösung, vom Alkohol wird es dagegen in allen Verhältnissen aufgenommen, Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa $\frac{1}{60}$ auf; alkalische Flüssigkeiten, z. B. Kalkwasser, verdünnte Aetzkalilauge, verdünnter Salmiakgeist, lösen das Chinin in weit bedeutenderer Menge auf als reines Wasser. Concentrirte Auflösungen von Aetzkalien üben in der Kälte keine zersetzende Einwirkung aus, in der Siedehitze wird es zersetzt unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Kohlensäure und man erhält als Destillat ein ölartiges alkalisches Produkt, das Chinoïlin, dessen stöchiometrischen Verhältnisse $C^{38}H^{44}N^{2}$ entspricht. Concentrirte Mineralsäuren lösen in der Kälte das Chinin ohne besondere Färbung auf; in wasserleerem Zustande ist es in 100 Theilen zusammengesetzt aus 8,62 Stickstoff, 74,39 Kohlenstoff, 7,25 Wasserstoff und 9,74 Sauerstoff.

§ 234. Erkennung und Prüfung. Man erkennt das reine Chinin als solches an dem eben angegebenen physischen und chemischen Gesammtverhalten. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus dem vollständigen Verbrennen bei fortgesetztem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein fixer unverbrennlicher Rückstand verräth beigemengte unorganische Substanzen;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in 3 bis 4 Theilen Alkohols und dem Nichtgetrübtwerden der Auflösung beim Vermischen mit gleichviel Wasser oder Aether — das Gegentheil verräth Cinchonin;

c. aus der ohne Färbung erfolgenden Auflösung in rectificirter concentrirter Schwefelsäure — gegenfalls enthält es fremde organische Substanzen.

§ 235. *Chininsalze.* Mit den Säuren vereinigt sich das Chinin zu neutralen und basischen Salzen (Sales chinici), welche in Alkohol und Wasser mehr oder weniger leicht löslich sind; die Auflösungen besitzen einen sehr bittern Geschmack, werden durch reine, einfach- und doppeltkohlensaure Alkalien weiss, durch Gallustinktur weiss, durch Platinlösung gelb krystallinisch gefällt. Die durch Kalkwasser verdünnte Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit in der verdünnten Auflösung eines Chininsalzes erzeugten Niederschläge werden durch Ueberschuss des Fällungsmittels verschwinden gemacht. Concentrirte Schwefelsäure löst die trockenen Salze ohne alle Färbung auf, und diess giebt ein leichtes Mittel an die Hand, betrügerische Beimischungen von anderweitigen organischen Substanzen, welche durch concentrirte Schwefelsäure meistens verkohlt oder gefärbt werden, zu entdecken. Beigemischte Cinchoninsalze erkennt man auf die Art, dass man etwa 2 Grane des fraglichen Salzes in einem Fläschchen mit 1 Drachme Aether und $\frac{1}{2}$ Drachme Aetzammoniakflüssigkeit übergiesst, das Fläschchen wohl verpfropft, tüchtig schüttelt und dann ruhig stehen lässt. War das Chininsalz frei von Cinchonin, so erscheinen beide Flüssig-

keitsschichten klar und ungetrübt; gegentheils scheidet sich das Cinchonin auf der Gränze vom Aether und Ammoniak aus.

CHINIUM SULFURICUM.

$\tilde{C}h^2SO^3 + 10H^2O = 5736,9$.

Synonyme. Sulfas chinicus s. bichinicus. *Sulfate de Quinine.* Schwefelsaures Chinin.

§ 236. *Bereitung.* Dieses Präparat wird unmittelbar aus der Königschina dargestellt, und kommt als Fabrikprodukt im Handel vor. — Behufs der Darstellung in pharmaceutischen Laboratorien (z. B. aus dem Rückstande vom kalten Chinaauszuge) ist folgendes Verfahren das zweckmässigste: die gröblich gestossene Rinde wird mit der vierfachen Menge Wasser, welchem man $\frac{1}{40}$ von dem Gewichte der in Arbeit genommenen Rinde an käuflicher concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, das Ganze wohl unter einander gemischt, durch 24 Stunden unter öfterem Umrühren digerirt, dann colirt, ausgepresst und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch zweimal wiederholt. Sämmtliche also erhaltenen Flüssigkeiten werden in einem kupfernen Kessel bis auf ein Drittheil eingekocht, dann durch dichte Leinwand geseiht, und das Filtrat so lange mit Kalkmilch versetzt, bis es Curcumapapier bräunt. Man sammelt den Niederschlag auf ein Seihetuch, presst, trocknet ihn aus, pulvert und kocht ihn endlich 2mal mit 75procentigem Weingeist aus. Man seiht die geistige Lösung noch siedend heiss durch, destillirt den Weingeist bis auf zwei Drittel ab, und lässt den Rückstand erkalten. Nach Verlauf von 24 Stunden giesst man die chininhaltige Mutterlauge von dem auskrystallisirten Cinchonin ab, sammelt dieses auf ein Filter und wäscht es mit 60 procentigem Weingeist aus. Sollten die also erhaltenen Cinchoninkrystalle noch nicht den gehörigen Grad der Reinheit besitzen, so werden sie zu Pulver zerrieben, und durch nochmalige Auflösung in siedendem alkoholisirtem Weingeist und Krystallisiren gereiniget. Die chininhaltige Mutterlauge, woraus das Cinchonin auskrystallisirt ist, wird mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kaum merklichen sauren Reaction versetzt, der Weingeist vollends abdestillirt, und der Rückstand noch siedend heiss auf ein leinenes Seihetuch, worüber zuerst ein Bogen weisses Fliesspapier, dann eine Lage Thierkohle, und abermals ein Bogen weisses Fliesspapier ausgebreitet ist, gegeben. Man lässt das Filtrat 24 Stunden lang in Ruhe stehen, giesst nach Verlauf dieser Zeit die Mutterlauge behutsam ab, übergiesst die Krystalle mit kaltem Wasser, giesst abermals ab, sammelt endlich das blendend weisse, krystallisirte basisch-schwefelsaure Chinin auf Fliesspapier, entfernt auf diese Weise alle noch anhängende Mutterlauge und trocknet es endlich zwischen Fliesspapier. Die Mutterlauge und die Abwaschflüssigkeiten, welche von dem schwefelsauren Chinin abgegossen worden sind, enthalten noch eine nicht unbedeutende Menge Chinin und Cinchonin aufgelöst, welche beide durch die Gegenwart eines fremden harzigen Extractivstoffes verhindert werden herauszukrystallisiren. Fällt man diese Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak, so erhält man einen weichen,

harzähnlichen, nach kurzer Zeit erhärtenden Niederschlag, welcher ein Gemisch von Chinin und Cinchonin mit jenem harzigen Extractivstoff ist, und Chinioïdin genannt worden ist. Wünscht man aus der umkrystallisirbaren Lösung dieses Chinioïdins die Alkaloïde rein zu isoliren, so lasse man die Mutterlauge bis zur Syrupsdicke verdunsten, setze nun nach und nach unter fortwährendem Umrühren, mit Vermeidung einer zu grossen Erhitzung, die Hälfte dem Gewichte nach nicht rauchende concentrirte Schwefelsäure zu, und lasse hierauf das Ganze einige Stunden in gegenseitiger Berührung. Man verdünne dann die Mischung mit der zehn- bis zwölffachen Menge Wassers, entferne den grössten Theil der überschüssigen Säure durch Kalkmilch, doch so, dass die Flüssigkeit immer noch merklich sauer reagirt, trennt sie durch Coliren und Auspressen von dem entstandenen Gyps und digerirt die Flüssigkeit mit einer verhältnissmässigen Menge gewöhnlicher Thierkohle. Man filtrirt abermals, fällt mit Kalkmilch im geringen Ueberschusse, sammelt den Niederschlag, trocknet und behandelt ihn in fein gepulvertem Zustande zu wiederholtenmalen mit Weingeist von 80 Proc. mit der Vorsicht, die geistige Flüssigkeit noch heiss zu filtriren, falls man mit einer an Cinchonin reichen Lösung zu thun hat. Die farblose geistige Flüssigkeit wird nun im Wasserbade bis zu zwei Drittel abdestillirt, der Rückstand durch 24 Stunden bei Seite gestellt, hierauf die aufschwimmende chininhaltige Lösung von dem heraus krystallisirten Cinchonin abgegossen, letzteres mit schwachem Weingeist ausgewaschen, gesammelt und getrocknet. Die chininhaltigen Flüssigkeiten werden vermischt, und damit wie im Vorhergehenden verfahren, wo dann schwefelsaures Chinin blendend weiss herauskrystallisirt.

§ 237. *Eigenschaften.* Das also gewonnene basische oder halbschwefelsaure Chinin erscheint als weisse, zarte, seidenartig glänzende, biegsame Nadeln und längliche Blättchen, welche beim Erwärmen phosphoresciren, geruchlos sind und sehr bitter schmecken. Sie enthalten 10 MG. oder $19\frac{2}{3}$ Proc. Wasser, wovon $15\frac{2}{3}$ Proc. in der Temperatur, wobei es schmilzt, in warmer Luft aber nur $11\frac{1}{2}$ Proc. entweichen. Das fatiscirte Salz besteht aus 80,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 9,17 Wasser. Es ist in 740 kaltem, 30 warmem Wasser, 60 Weingeist und nur wenig in Aether löslich. Wird zu dem in Wasser vertheilten schwefelsauren Chinin auf jeden Gran ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so geht die Auflösung in viel weniger Wasser leichter und vollständiger vor sich. Die Auflösung ist auch bei grosser Verdünnung blau schillernd und bewirkt Coagulation des Salepdecocts.

Das neutrale oder einfach schwefelsaure Chinin ist nicht officinell; es wird gebildet, wenn man zu 1 MG. im Wasser vertheilten basischen Salze 1 MG. mit Wasser verdünnte Schwefelsäure zufügt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunsten lässt. — Es bildet kleine durchsichtige, rechtwinklich 4seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, oder auch feine seidenglänzende Nadeln. Die Zusammensetzung ist = $\ddot{C}h\,SO^3 + 8H^2O$; es löst sich in 11 Theilen kaltem Wasser, noch leichter in wässrigem Weingeist, schwerer in wasserfreiem Alkohol. Die Lösung reagirt sauer.

§ 238. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Chinin an dessen eben beschriebenen physischen Eigenschaften und dem die schwefelsauren Salze (§ 71) und die Chininsalze (§ 235) im Allgemeinen charakterisirenden Verhalten. — Die Reinheit desselben wird erkannt:

a. an der vollständigen Verbrennung bei anhaltendem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein fixer äschenähnlicher Rückstand verräth unorganische Beimischungen;

b. an der ohne alle Färbung erfolgenden Auflösung beim Uebergiessen mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure — eine rothe Färbung verräth beigemischtes Salicin, eine schwarze verräth anderweitige dem schwefelsauren Chinin äusserlich ähnliche Substanzen (Zucker, Amylum, Stearin);

c. an dem Ausbleiben allen Geruches nach Ammoniak beim Uebergiessen mit Aetzkaliflüssigkeit — das Gegentheil würde die Beimischung irgend eines Ammoniaksalzes zu erkennen geben.

§ 239. Die ausser dem schwefelsauren Chinin in arzneiliche Anwendung gekommenen Chininpräparate sind folgende:

1. *Chinium aceticum s. Acetas chinicus* (Acétate de Quinine. Essigsaures Chinin). Man bereitet es durch Wechselzersetzung von essigsaurem Baryt und schwefelsaurem Chinin, oder durch Auflösen von reinem Chinin in concentrirtem Essig, Verdunsten und Erkaltenlassen der heissen Lösung. — Es krystallisirt in seidenartigen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwieriger löslich sind als in heissem, und im Uebrigen das allgemeine Verhalten der Chininsalze (§ 235) darbieten. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickelt es Essigsäure, mit verdünnter Eisenchloridlösung giebt es eine bräunlichrothe Flüssigkeit; auf Platinblech anhaltend geglüht, verbrennt es ohne Rückstand.

2. *Chinium chinicum s. Chinas chinicus* (Chinate de Quinine. Chinasaures Chinin). Es ist ein Irrthum, wenn angegeben wird, dass das Chinin in der Chinarinde im Zustande von chinasaurem Chinin enthalten sei, dass folglich dieser Verbindungszustand des Chinins der naturgemässeste sein müsse. Die Chinasäure ist in den Chinarinden als chinasaurer Kalk, das Chinin zum grössten Theil als gerbsaures Salz enthalten. — Das chinasaure Chinin kann nur durch unmittelbares Zusammenbringen von Chinasäure und Chinin oder auch durch Wechselzersetzung von chinasaurem Baryt und schwefelsaurem Chinin gewonnen werden; es ist in Wasser sehr leicht löslich, daher schwierig krystallisirbar, und bildet weisse warzenförmige krystallinische Krusten, welche ein Aggregat von kleinen nadelförmigen Krystallen sind; wasserleerer Alkohol schlägt aus der concentrirten Lösung einen Theil dea Salzes nieder, concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, beim Erwärmen wird die Mischung schwarz; auf Platinblech erhitzt hinterlässt es viel Kohle, welche erst nach anhaltendem starken Glühen völlig verbrennt. Es enthält 8 MG. Wasser.

3. *Chinium citricum s. Citras chinicus* (Citrate de Quinine. Citronsaures Chinin). Man digerirt eine heisse Auflösung von Citronsäure in 8 Theilen Wasser mit einem Ueberschuss von reinem Chinin, erhitzt endlich die Mischung bis zum Sieden und filtrirt noch siedend heiss. — Es bildet weisse nadelförmige Prismen, welche in kaltem

Wasser nur schwierig, leichter in Weingeist löslich sind; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf; beim Erhitzen auf Platinblech hinterlässt es eine schwer verbrennliche Kohle. — In ähnlicher Weise wird erhalten und ein ähnliches Verhalten zeigt das weinsteinsaure Chinin (Chinium tartaricum s. Tartas chinicus Tartrate de Quinine), welches sich von dem citronsauren Salze jedoch dadurch unterscheidet, dass es mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefelsauren Kali einen krystallinischen Niederschlag erzeugt.

4. *Chinium ferroso-hydrocyanicum s. Hydro-cyano-ferras chinicus* (Hydrocyano-ferrate ou Hydrocyanate ferrugineux de Quinine, Prussiate de Quinine ferruré. Eisenblausaures Chinin, Cyaneisenchinin). Man lässt 100 Theile schwefelsaures Chinin und 31 Theile Kaliumeisencyanür mit 2500 Theilen Wasser einige Minuten lang aufkochen, lässt erkalten, löst den Niederschlag von Neuem in wenig Alkohol auf und vermischt diese Lösung mit Wasser. Das eisenblausaure Chinin scheidet sich in Form von verworrenen nadelförmigen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen schwach grünlich-gelb erscheinen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, vom warmen wird es allmälig zersetzt; Alkohol löst es leicht auf, die Auflösung wird durch Wasser getrübt. Es schmeckt anfänglich nach Chinin und hintennach nach Blausäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgelöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein grünliches Pulver nieder; auf Platinblech erhitzt und anhaltend geglüht, bleibt endlich eine röthliche Asche zurück.

5. *Chinium muriaticum* (*Chinium salitum s. hydrochloricum, Murias s. Hydrochloras chinicus.* Chlorhydrate ou Hydrochlorate ou Muriate de Quinine. Salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Chinin $\bar{C}h^2H^2Cl^2 + 3H^2O$). Man bereitet dieses Chininsalz durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und salzsaurem Baryt. Zu diesem Behufe vertheilt man 3 Theile in der Siedehitze des Wassers getrockneten officinellen schwefelsauren Chinins in der 12fachen Menge kochenden Wassers, fügt dann eine Auflösung von 1 Theil Chlorbaryum hinzu, digerirt das Ganze eine Zeitlang in der Siedehitze, filtrirt es hierauf noch siedend heiss, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser nach, verdampft, bis einige krystallinische Punkte auf der Oberfläche entstehen, und stellt die Lauge dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation hin. — Das salzsaure Chinin ist ein weisses, aus kleinen, nadelförmigen, perlmutterähnlichen, biegsamen Krystallen bestehendes Salz, welches in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht und vollkommen löslich ist, und eine Auflösung liefert, worin salzsaurer Baryt keine Trübung, salpetersaures Silber einen käsigen Niederschlag veranlasst. Beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe verbrennt es ohne Rückstand, erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Färbung, entbindet beim Uebergiessen mit Aetzkalilauge kein Ammoniak und ist im Uebrigen aber allen den salzsauren Salzen (§ 47) und den Chininsalzen (§ 235) im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen unterworfen.

6. *Chinium nitricum s. Nitras chinicus* (Nitrate de Quinine. Salpetersaures Chinin). Es wird durch Wechselzersetzung von schwe-

felsaurem Chinin und salpetersaurem Baryt, Filtriren und langsames Verdunsten der Flüssigkeit, welche allmälig zu einer krystallinischen Masse erstarrt, gewonnen. Es ist in Wasser etwas schwer löslich, leichter in Weingeist, durch concentrirte Schwefelsäure wird es nicht gefärbt; auf Platinblech erhitzt schmilzt es, verpufft schwach und verbrennt endlich vollständig.

7. *Chinium phosphoricum s. Phosphas chinicus* (Phosphate de Quinine. Phosphorsaures Chinin). Man lässt ein Gemisch aus 1 Theil schwefelsaurem Chinin, 1½ Theil phosphorsaurem Natron und 30 Th. Wasser aufkochen, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten. Das in kaltem Wasser schwer lösliche phosphorsaure Chinin scheidet sich während des Erkaltens in Gestalt von perlmutterglänzenden nadelförmigen Krystallen aus. In Weingeist ist es leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit salzsaurem Baryt einen weissen Niederschlag, welcher beim Zusatze von Salzsäure wieder verschwindet.

8. *Chinium tannicum s. Tannas chinicus* (Tannate de Quinine. Gerbsaures Chinin). *Landerer*, der diese Chininverbindung schon vor längerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen, bereitete es auf die Weise, dass er mit schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser eine Chinaabkochung bereitete, diese mit kohlensaurem Kali fällte, den Niederschlag sammelte, mit kaltem Wasser aussüsste und trocknete: man erhält es jedenfalls reiner und von constanterer Zusammensetzung durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin in heissem Wasser mittelst einer verdünnten Galläpfelinfusion. — Das letztere Präparat erscheint, wenn es getrocknet und zerrieben worden, als ein schmutzig weisses Pulver, ist in Wasser sehr schwer, viel leichter in Weingeist löslich. Durch verdünnte Eisenchloridflüssigkeit wird es schwarz gefärbt; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, verkohlt und verbrennt nach anhaltendem Glühen vollständig.

9. *Chinoidum s. Chinium crudum* (Chinoidine ou Quinine brute. Chinoidin, rohes Chinin). Dieses Präparat, welches man durch Fällung der bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins gewonnenen unkrystallisirbaren Mutterlauge durch Aetzammoniak bereitet, ist keine selbstständige Substanz, sondern ein amorphes Gemeng aus Chinin, Cinchonin und einem braunen harzigen Stoffe, welcher die Trennung der beiden Alkaloide durch Krystallisation verhindert. Dieses sogenannte Chinoidin stellt eine braune, harzige, glänzende, schwach durchscheinende, zerreibliche und zerbrechliche Substanz dar, die zerrieben ein schmutzig bräunlich-gelbes Pulver giebt, und den höchst bittern Geschmack des Chinins besitzt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Weingeist, und zum Theil löslich in Aether, ohne Rückstand löslich in verdünnten Säuren. — Die charakteristischen Kennzeichen eines guten Chinoidins sind, soweit sich dieses auf chemischem Wege ermitteln lässt, folgende: es muss das oben beschriebene äussere Ansehen darbieten, ohne Rückstand in Weingeist und verdünnter Schwefelsäure auflöslich sein, und keine dieser Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas irgend eine Trübung oder Fällung erleiden. — *Buchner's* Chinium resinoso-sulfuricum ist die zur Trockene abgedampfte Mut-

terlauge von der Bereitung des schwefelsauren Chinins, mit Milchzucker abgerieben als Pulver, oder mit Weingeist in Auflösung.

CHLORUM.

$Cl = 221{,}326$, MG. $= 2\ Cl^2$ oder $Cl\ 442{,}65$.

Synonyme. Chlorinum s. Chlorina, Halogenium. *Chlore, Acide muriatique oxygèné.* Chlor, oxydirte oder dephlogistisirte Salzsäure.

§ 240. *Geschichte.* Das Chlor, ein wesentlicher Bestandtheil des Kochsalzes und der Salzsäure, welche beide längst bekannt waren, wurde zuerst 1774 von *Scheele* isolirt dargestellt und als eigenthümlichen Körper erkannt, welchen er mit dem Namen dephlogistisirte Salzsäure (Acidum Salis dephlogisticatum) belegte, was so viel heissen soll, als Salzsäure, welche ihres Brennstoffes (Phlogiston) beraubt ist. *Scheele* hatte nämlich das Chlor gewonnen, als er Salzsäure und Braunstein mit einander in Wechselwirkung setzte. Den Braunstein aber betrachtete er, der zur Zeit herrschenden phlogistischen Theorie gemäss, als einen durchaus verbrannten, d. h. des Brennstoffes entledigten Körper, welcher aber diesen Brennstoff andern damit überladenen Körpern zu entziehen vermöge; als ein Körper dieser Art wurde die Salzsäure angesehen. Als man aber bald darauf in Folge von *Lavoisier's* Entdeckungen die wahre Zusammensetzung des Braunsteins aus einem Metall mit einem Uebermaass von Oxygen ermittelt hatte, erklärte man die Entstehung der *Scheel*'schen dephlogistisirten Salzsäure durch Abgabe von Sauerstoff seitens des Braunsteins an einen Theil der angewandten Salzsäure, welche dadurch in einen neuen Körper verwandelt werde und welchen man daher auch überoxydirte Salzsäure (Acidum Salis hyperoxygenatum oder auch Acidum oxymuriaticum) nannte. Diese Ansicht blieb bis 1809 die herrschende, in welchem Jahre *Gay-Lussac und Thénard*, durch viele Versuche unterstützt, nachwiesen, dass sie mit dem Gesammtverhalten des fraglichen Körpers nicht wohl in Einklang zu bringen sei, dass die Resultate ihrer Versuche vielmehr dahin führten, die sogenannte oxydirte Salzsäure als einen einfachen Körper zu betrachten. *H. Davy*, ungefähr zu gleicher Zeit mit Untersuchungen über die Natur desselben Körpers beschäftigt, erklärte diese Ansicht entschieden für die richtigere, führte sie vollständig durch und gab ihm den Namen Chlorine (von χλωρος, in Bezug auf die grünlichgelbe Farbe des Gases), was später zu Chlor abgekürzt wurde.

§ 241. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Chlor gehört zur Abtheilung der Nichtmetalle, welche in der Einleitung als Oxygenoide (S. 18) bezeichnet worden sind. Isolirt wird es in der Natur nirgends angetroffen, wohl aber häufig in Verbindung mit andern Körpern, besonders Metallen. Am häufigsten kommt es mit Natrium verbunden im Kochsalz vor, auch liefert dieser Körper gewöhnlich das Material zur Gewinnung des Chlors. Aus dem Kochsalze kann das Chlor nicht unmittelbar, etwa durch Erhitzung abgeschieden werden, sondern es ist hierzu die combinirte Einwirkung einer wasserhaltigen starken Säure und eines sauerstoffreichen Körpers nothwendig.

Schwefelsäure und Manganhyperoxyd (Braunstein) sind die Stoffe, welche in den meisten Fällen als Mittel zur Isolirung des Chlors aus dem Kochsalze benutzt werden. Die Schwefelsäure zerlegt unter Mitwirkung des Wassers das Chlornatrium (Kochsalz), es entsteht doppelt schwefelsaures Natriumoxyd und Chlorwasserstoff (Salzsäure), welcher

sich mit dem Manganhyperoxyd (MnO^2) wechselseitig zerlegt in Chlor, Wasser und Manganoxydul (MnO). Das erstere entweicht als Gas, das letztere wird von der noch vorhandenen freien Schwefelsäure als schwefelsaures Manganoxydul aufgenommen.

Diese Vorgänge lassen sich folgendermaassen veranschaulichen.

	Kochsalz.		conc. Schwefels.		dopp.-schwefels. Natron.		conc. Schwefels.		Chlorwasserstoff.
a.	$NaCl^2$	+	$3H^2OSO^3$	=	$NaOH^2O\,2SO^3$	+	H^2OSO^3	+	H^2Cl^2

	Chlorwasserstoff.		conc. Schwefelsäure		Manganhyperoxyd.		
b.	H^2Cl^2	+	H^2OSO^3	+	MnO^2	=	

Schwefelsaures Manganoxydul.		Wasser.		Chlor.
$MnOSO^3$	+	$2H^2O$	+	Cl^2.

Die relativen Mengenverhältnisse, welche angewandt werden müssen, damit die Zerlegung in dieser Weise möglichst vollständig vor sich gehe, sind, wie aus obigem Schema hervorgeht, 1 MG. Kochsalz = 734, 1 MG. Manganhyperoxyd = 546, 3 MG. conc Schwefelsäure = 1800, welche vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt wird. Da indess der Braunstein selten reines Hyperoxyd ist, ein Uebermaass desselben aber nichts schadet, so ist es gut etwas mehr davon zu nehmen, also in runden Zahlen, 8 Kochsalz, 8 Braunstein und 20 Schwefelsäure. Anstatt des Kochsalzes kann man auch käufliche rohe Salzsäure anwenden, und zwar soviel als 1 MG. oder $4\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen wasserleerer Säure entspricht; von der Schwefelsäure aber werden in diesem Falle nur 8 Theile genommen. Nimmt man die doppelte Menge Salzsäure, so kann die Schwefelsäure auch ganz weggelassen werden. Die concentrirte Salzsäure muss aber ebenfalls mindestens mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt werden, sonst entwickelt sich gleichzeitig mit dem Chlorgas viel Manganhyperchlorid.

Die Menge des sich entwickelnden Chlors bleibt in allen drei Fällen sich gleich, nämlich:

	Manganhyperoxyd		Salzsäure.		Schwefelsäure		Schwefels. Manganoxydul.		Chlor.
a.	MnO^2	+	H^2Cl^2	+	$H^2O\,SO^3$	=	$MnOSO^3\,2H^2O$	+	Cl^2.

	Manganhyperoxyd		Salzsäure.		Manganchlorür.		Wasser.		Chlor.
b.	MnO^2	+	$2H^2Cl^2$	=	$MnCl^2$	+	$2H^2O$	+	Cl^2.

Im ersten Falle bleibt schwefelsaures Manganoxydul, im letzteren Manganchlorür im Rückstande. Beide können dadurch rein gewonnen werden, dass man die vom Ungelösten abgegossene Flüssigkeit in einer Porzellanschaale eintrocknet, den Rückstand glüht, und dann von Neuem in Wasser auflöst. Ueber die Verwendung des natronhaltigen Rückstandes vgl. §. 220.

§ 242. *Eigenschaften.* Im freien oder ungebundenen Zustande erscheint das Chlor bei gewöhnlicher Lufttemperatur als ein Gas von grünlich gelber Farbe und bedeutender Schwere, da es nahe $2\frac{1}{2}$ Mal schwerer ist als die Luft. Das specif. Gewicht des Chlorgases beträgt nämlich bei 0° und normalem Barometerstande 2,47 und es wiegen folglich 100 KZoll desselben sehr nahe 94 Gran und 1 KFuss sehr nahe $6\frac{3}{4}$ Loth. Durch einen Druck von 4 bis 5 Atmosphären oder auch durch starke Erkältung kann es zu einer dunkelgelbgrünen Flüssigkeit von 1,33 spec. Gewicht condensirt werden. — Der Geruch des Chlorgases ist höchst erstickend und sehr angreifend für die Luftröhre

und Lunge, daher es, in grösserer Menge eingeathmet, sehr üble Zufälle nach sich ziehen kann. Gegen die Wirkungen von eingeathmetem Chlor ist noch am meisten das Einathmen des Dampfes von heissem Wasser, Chamillenthee und besonders des Alcoholdampfes zu empfehlen.

Eine sehr häufige Anwendung findet das Chlorgas als desinficirendes Mittel: das Chlor besitzt nämlich eine vorherrschende Anziehung zum Wasserstoff, und entzieht ihn fast allen Körpern, von denen derselbe einen Bestandtheil ausmacht, besonders den organischen. Der Wasserstoff, der leichteste aller ponderablen Körper, ist aber gewöhnlich der Träger der in der Luft verbreiteten oder den Körpern adhärirenden Miasmen und Gerüche; kommen solche daher mit Chlor in Berührung, so wird ihnen der Wasserstoff entzogen und sie hören auf zu sein, indem sie in andere geruchlose und unschädliche Verbindungen umgewandelt werden, während das Chlor selbst in Chlorwasserstoff übergeht. Auf einen ähnlichen Vorgang beruht auch die zerstörende (bleichende) Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Farbestoffe ausübt und worauf der ausgedehnte Gebrauch desselben als Bleichmittel sich gründet.

Das Chlor ist in geringer Menge in Wasser löslich, 1 Maass Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur $2\frac{1}{2}$ Maass ($\frac{1}{150}$ dem Gewichte nach) Chlorgas, und diese Auflösung ist officinell unter dem Namen

§ 243. *Aqua chlorata s. oxymuriatica, Liquor Chlori* (Chlorwasser). Man stellt das Chlorwasser am zweckmässigsten folgendermaassen dar: man füllt einen lang- und enghalsigen Kolben, welcher etwa 3—4 Pfund Wasser zu fassen vermag, oder auch eine irdene Schwefelsäureflasche von passender Grösse, zur Hälfte mit Manganhyperoxyd in Stücken von der Grösse einer grossen Bohne oder etwas darüber, giesst 24 Unzen rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew. zu, und befestigt endlich in der Mündung des Kolbens mittelst eines durchbohrten Pfropfens den kurzen Schenkel eines zweischenkligen Glasrohrs. Man verschliesst die Fugen des Pfropfens mit einem steifen Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser und mit einem Streifen nasser Blase, den man überbindet, luftdicht, setzt den Kolben in ein Sandbad, taucht den äussern Schenkel des Rohrs in einen kleinen Waschapparat, wie man ihn zum Waschen des Schwefelwasserstoffgases anwendet (S. 89), führt endlich aus diesem ein zweites Rohr bis auf den Boden einer mit 20 Pfund Wasser gefüllten, möglichst hohen und schmalen Flasche, und veranlasst hierauf durch untergelegtes Feuer die Entwicklung des Chlor's. — In Folge des hohen Druckes wird das Gas vom Wasser sehr gut absorbirt, nur muss man im Sommer dafür sorgen, die Flasche durch Umschlagen von nassen Tüchern vor der ausstrahlenden Wärme des Ofens zu schützen; Winterszeit dagegen, muss man darauf sehen, dass die Temperatur nicht unter $+ 4^0$ herabsinke, gegenfalls das Rohr sich leicht durch entstehendes festes Chlorhydrat ($= Cl^2 + 10 H^2O$) verstopfen könnte. Ueberhaupt wird das Gas am reichlichsten bei einer Temperatur zwischen 8 und 9° Grad absorbirt. Sobald bei verstärktem Feuer die Gasentwicklung langsam zu werden beginnt, hebt man den Kolben vorsichtig heraus, spült den rückständigen Braunstein (der aufgelöste Antheil wird etwa 3—4 Unzen be-

tragen) einige Male mit Wasser ab, schüttet ihn aus, lässt trocken werden und bewahrt ihn zur nächsten Chlorentwicklung auf. Das Chlorwasser selbst wird in gut verschlossenen Gefässen an einem dunklen Orte aufbewahrt. In dem Waschapparat ist der unzersetzt entwichene Chlorwasserstoff und Chlormangan, von etwas gleichzeitig mit dem Chlorgas entwickelten Manganhyperchlorid herrührend, zurückgeblieben.

Das Chlorwasser ist eine klare Flüssigkeit von schwach-grünlichgelber Farbe und erstickendem Geruche, bleicht wie das Gas alle Pflanzenfarben und zerstört alle von organischen Stoffen herrührenden Gerüche, wobei das Chlor durch Wasserstoffaufnahme sich in Salzsäure verwandelt. Dasselbe geschieht auch, wenn es mit Ammoniak und Ammoniaksalzen zusammengebracht wird, wobei sehr leicht die Bildung von höchst gefährlichem Chlorstickstoff veranlasst werden kann.

Sogar für sich allein erleidet das Chlorwasser eine Zerlegung, wenn es der Einwirkung des Lichtes längere Zeit ausgesetzt bleibt; es entsteht Salzsäure und Sauerstoff wird frei; und es ist diess einer von den wenigen Fällen, wo das Wasser unter Freiwerden des Sauerstoffs in Gasform zerlegt wird.

Man ermittelt den Gehalt eines Chlorwassers an freiem Chlor ganz in derselben Weise wie S. 244 vom Chlorkalk angegeben, nur ist es hier nicht nöthig die Probeflüssigkeit vorher durch Schwefelsäure anzusäuern. 12 Gran Kaliumeisencyanür (500 Gran Probeflüssigkeit) werden zur Umwandlung in Kaliumeisencyanid 2, höchstens 3 Unzen eines guten Chlorwassers erfordern. — Es wird zuweilen angegeben, dass gutes Chlorwasser eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben dürfte, gegenfalls es bereits eine theilweise Zerlegung erlitten habe; diess ist jedoch falsch, denn Chlorgas erzeugt in verdünnter Silberlösung sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber, unter gleichzeitiger Erzeugung von Ueberchlorsäure. Von der An- und Abwesenheit von Chlorwasserstoff im Chlorwasser überzeugt man sich, nach *Waekenroder*, folgendermaassen: man schüttelt das fragliche Chlorwasser mit fein zertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) in Ueberschuss, bis aller Chlorgeruch verschwunden, filtrirt ab, vermischt das Filtrat mit Kochsalzlösung und prüft nun das Gemisch mit Lackmuspapier — bei Anwesenheit von Salzsäure, welche, wie gesagt, bei einem durch eine kurze Zeit aufbewahrten Chlorwasser nie fehlt, wird es geröthet, nicht aber, wenn keine Salzsäure vorhanden, weil das lackmusröthende Quecksilberchlorid durch Natriumchlorid neutralisirt wird.

§ 244. *Verbindungen des Chlors.* Seinem chemischen Charakter nach steht das Chlor in der Reihe der Nichtmetalle dem Sauerstoff sehr nahe, doch ist es nicht bloss, wie dieser, ein säuernder, sondern auch ein säuerungsfähiger Körper. In Verbindung mit Sauerstoff bildet nämlich das Chlor mehre Säuren, nämlich: unterchlorige Säure Cl^2O, chlorige Säure Cl^2O^3, Unterchlorsäure Cl^2O^4, Chlorsäure Cl^2O^5 und Ueberchlorsäure Cl^2O^7 *), worin

*) Der Umstand, dass mehre von den Oxydationsstufen des Chlors sich oft unter scheinbar gleichen Verhältnissen erzeugen, daher leicht mit einander verwechselt werden mussten, ferner, dass die Entdeckung derselben nur successiv stattfand und endlich, dass der Chlorwasserstoff und das Chlor selbst in früherer Zeit ebenfalls für sauerstoffhaltige Körper angesehen und demgemäss benannt

Chlor das gesäuerte Element ist; in der Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure (H^2Cl^2) hingegen tritt das Chlor als säurendes Princip auf. Keine von den genannten Sauerstoffverbindungen kann unmittelbar durch das Zusammenbringen beider Körper im gasförmigen Zustande gewonnen werden, wohl aber die Wasserstoffverbindung unter dem Einflusse des Lichtes. Auch mit Jod, Brom und Schwefel lässt sich das Chlor direct verbinden; die Verbindungen werden durch Wasser verändert. Mit Kohlenstoff verbindet es sich bei keiner Temperatur direct, daher glühende Kohlen in Chlorgas verlöschen.

Die Verbindungen des Chlors mit Metallen (*Chloreta*) werden den Sauerstoffverbindungen analog Chloride und Chlorüre genannt; so entsprechen den beiden Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers, dem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, zwei Chlorverbindungen, nämlich Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und Quecksilberchlorür (Calomel). Viele Chlormetalle können zwar durch unmittelbares Zusammenbringen beider Körper, wobei in vielen Fällen die Verbindung unter Feuerentwickelung vor sich geht, dargestellt werden; doch besteht der gewöhnliche Weg, welchen man in den meisten Fällen zur Herstellung solcher Verbindungen einschlägt, darin: dass man das Oxyd des Metalles, welches man mit Chlor vereinigen will, mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) in Gegenwirkung setzt, hierbei tritt der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoffe des Oxyds zu Wasser zusammen und das Chlor vereinigt sich in demselben Momente mit dem Metalle. Bei der gewöhnlichen Art, diese Operation auszuführen, wobei man sich der flüssigen Salzsäure bedient, kann natürlicher Weise die dabei vorgehende Wasserbildung nicht unmittelbar beobachtet werden, daher betrachtete man auch früher die entstandene Verbindung, ihrer Bildungsweise entsprechend, als eine Verbindung der dabei in gegenseitiger Berührung gesetzten Körper, d. h. als chlorwasserstoffsaure Metalloxyde oder salzsaure Salze, und benannte die einzelnen Verbindungen demgemäss: salzsaures Natron, salzsaures Quecksilberoxyd u. s. w., um so mehr da aus vielen derselben durch Einwirkung einer stärkeren Säure z. B. der Schwefelsäure, die Salzsäure unverändert wieder ausgetrieben

---

wurden, hat allmälig sehr mannigfaltige Benennungen für die unter einander, sowohl in ihrem chemischen als auch in ihrem therapeutischen Verhalten, so höchst verschiedenen Verbindungen, welche aus der Einwirkung des Chlors auf Alkalien und alkalischen Erden hervorgehen, hervorgerufen, die nicht selten synonymisch gebraucht werden. Besonders ist dies mit dem Ausdruck oxymuriaticum der Fall, welcher bald so viel bedeutet wie chloratum (z. B. bei Aqua oxymuriatica), bald so viel wie hypo-chlorosum (wie bei Calcaria oxymuriatica), bald endlich so viel wie chloricum (wie bei Kali oxymuriaticum), und giebt sowohl in pharmakologischen Schriften, als auch bei ärztlichen Praescriptionen zu sehr üblen Verwechselungen Veranlassung. Der Verfasser kennt sehr viele Fälle, in denen für verordnetes Natrum oxymuriaticum in der einen Apotheke Natrum chloratum, in der andern Natrum chloricum dispensirt wurden, während doch zwischen beiden Körpern ein ähnlicher Unterschied stattfindet, wie zwischen Kali sulfuratum und Kali sulfuricum. Jedenfalls war immer das erste gemeint, aber eben so gut, wie Kali oxymuriaticum als synonymisch mit Kali chloricum angesehen wird (Pharm. Bor. Ed. V.). eben so gut lässt sich auch dasselbe auf Natrum oxymuriaticum übertragen. In den pharmakologischen Schriften von *Schwarze*, *Sobernheim* u. s. w. werden in ähnlicher Weise Kali chloratum und chloricum mit einander verwechselt.

werden kann. Nachdem aber von dem grössten Theile dieser sogenannten salzsauren Salze mit Bestimmtheit erwiesen worden ist, dass sie weder Sauerstoff noch Wasserstoff in ihrer Mischung erhalten, und dass wo aus ihnen durch Schwefelsäure Salzsäure ausgetrieben werden kann, diess nur bei Gegenwart von Wasser möglich ist, dessen Sauerstoff das Metall oxydirt, während der Wasserstoff, an das Chlor tretend, Salzsäure erzeugt, so muss man jene Benennungen nur als auf die Bildungsweise, keinesweges aber auf die chemische Zusammensetzung sich beziehend betrachten.

Die Metalloxyde werden fast alle durch Chlor zerlegt, doch sind die Erscheinungen, welche die Zerlegung begleiten, nicht bei allen gleich. Alle stärkeren basischen Oxyde, in Wasser gelöst, oder darin vertheilt, werden durch Chlorgas zersetzt, entweder unter Bildung eines Chlormetalls und eines höheren Oxyds (Bleioxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul), oder unter Bildung eines Chlormetalls und einer Oxydationsstufe des Chlor's (z. B. die alkalischen Oxyde, Quecksilber- und Silberoxyd). — Auf trocknem Wege und bei gleichzeitiger Anwendung von Hitze wird mittelst Chlor aus den meisten Metalloxyden der Sauerstoff ausgetrieben unter Bildung eines Chlormetalls, worin 1 Vol. Sauerstoffgas durch 2 Vol. Chlor ersetzt ist. Diejenigen Oxyde, bei denen dieses nicht stattfindet, wie die Erden, Kieselsäure, Borsäure, Titansäure u. s. w., werden dadurch in Chloride verwandelt, dass man ihnen Kohle zumischt, wobei dann gleichzeitig Kohlenoxydgas gebildet wird. Die Brom-, Jod- und Schwefelmetalle werden durch Chlor theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in höherer Temperatur zersetzt.

CHROMIUM.

Cr = 351,82.

Chrome. Chrom.

§ 245. *Vorkommen und Verbindungen.* Das Chrommetall wird im Mineralreiche nur oxydirt vorgefunden und zwar in reichlichster Menge in dem sogenannten Chromeisenstein, welches Chromoxyd-Eisenoxydul ist, worin aber das erstere nicht selten theilweise durch Eisenoxyd oder Thonerde, das letztere durch Talkerde ersetzt ist. — Das Chrom ist, sowie Mangan, sowohl ein basisches als auch ein säuerungsfähiges Metall, und bildet mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, Chromoxyd, und eine Säure, Chromsäure, deren Verbindungen mit Kali als sehr gangbare Handelsartikel, als Material zur Gewinnung der meisten übrigen Chromverbindungen und als qualitative Reagentien besonders wichtig sind.

Das basische Chromoxyd = Cr^2O^3, auch Chromgrün, grüner Zinnober genannt, wiewohl nicht alle mit diesen Namen im Handel bezeichneten Waaren als Chromoxyd zu nehmen sind, kann auf sehr mannigfaltige Weise durch Desoxydation der Chromsäure gewonnen werden, z. B.: man bereitet ein inniges Gemeng aus 2 doppeltchromsaurem Kali, 3 Salmiak und $1\frac{1}{2}$ trockenem kohlensaurem Natron, glüht das Gemeng in einem irdenen Tiegel bei nicht allzustarkem Feuer, so lange als noch Dämpfe entweichen, zerreibt die erkaltete Masse zum

feinsten Pulver, und erschöpft dieses endlich mit heissem Wasser oder man zerreibt 8 Th. doppeltchromsaures Kali zu feinem Pulver, mischt dieses genau mit 1 Theil Schwefelblumen, und trägt die Mischung portionweis in einen schwachglühenden irdenen Tiegel ein; der Glührückstand, aus schwefelsaurem Kali und Chromoxyd bestehend, wird wie im Vorgehenden behandelt; oder man versetzt eine beliebige Menge salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (§ 340.) so lange mit aufgelösten einfach-chromsaurem Kali als noch ein Niederschlag entsteht, sammelt diesen, süsst ihn aus, lässt trocknen, und erhitzt ihn endlich in einer Retorte mit Vorlage. Die Retorte wird ganz mit Sand bedeckt und der Hals tief in die Vorlage, worin sich etwas Wasser befindet, geleitet, die Fugen aber nicht weiter lutirt. Es entweichen Sauerstoffgas und Quecksilberdämpfe, welche sich in der Vorlage verdichten, und in der Retorte bleibt Chromoxyd, welches also gewonnen am tauglichsten zur Porcellanmalerei sein soll. — Das Chromoxyd ist ein dunkelgrünes Pulver, verschieden nüancirt, je nach der Gewinnungsweise; es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und alkalischer Lauge unlöslich, schwer löslich in Säuren, zumalen wenn es stark erhitzt worden, es ist unschmelzbar und feuerbeständig. Es soll weder für sich allein, noch in Verbindung mit Säuren besonders giftig wirken. Die Auflösung des Chromoxyds in Säuren hat, selbst im verdünnten Zustande, eine dunkle smaragdgrüne Farbe, welche beim durchscheinenden Kerzenlichte violett erscheint; und gewisse Chromoxydsalze, welche auch im krystallisirten Zustande eine violette Farbe haben, wie z. B. der Chromalaun, geben eine violette Auflösung, doch erscheint auch diese nach dem Erhitzen grün, in Folge einer unter diesen Verhältnissen stattgefundenen Zersetzung, welche bewirkt, dass die Auflösung beim Verdunsten nun nicht mehr Krystalle des ursprünglich aufgelösten Doppelsalzes giebt, sondern Krystalle von schwefelsaurem Kali absetzt, und endlich zu einer formlosen Masse von schwefelsaurem Chromoxyd eintrocknet. — Die Auflösung des Chromoxyds wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, und Schwefelammonium verhält sich dagegen wenig anders als Aetzammoniak, und bewirkt nur die Fällung von grünlichem Chromoxydhydrat. Aetzammoniak fällt aus Chromoxydlösungen graublaues Chromoxydhydrat nieder, welches in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich allmälig mit blassrother Farbe löst. Beim Erhitzen scheidet sich aber das Aufgelöste wieder ab. Aetzkali bewirkt einen hellgrünen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist; die Lösung hat eine grüne Farbe, wird aber beim Kochen ebenfalls entfärbt, indem sich Chromoxyd mit grüner Farbe niederschlägt.

Am leichtesten sind übrigens das Chromoxyd und dessen Verbindungen vor dem Löthrohre an der schönen smaragdgrünen Farbe erkenntlich, welche sie den Flüssen aus Borax und Phosphorsalz, sowohl in der innern als auch in der äussern Flamme, ertheilen.

Das saure Chromoxyd oder die Chromsäure $= CrO^3$ kommt natürlich mit Bleioxyd verbunden im siberischen rothen Bleierz vor, und erzeugt sich in allen Fällen, wo chromoxydhaltige Substanzen mit kaustischem oder kohlensaurem Kali oder Natron unter Luftzutritte

erhitzt werden. Man stellt sie isolirt dar durch Zerlegung von chromsaurem Kali mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. Th. II.), oder auch von chromsaurem Baryt mittelst Schwefelsäure; durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man rothe Krystalle, welche in der Luft leicht wieder zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen. Eine andere von *Fritzsche* angegebene Bereitungsweise besteht darin, dass man eine warm gesättigte Auflösung von 2fach chromsaurem Kali mit $\frac{2}{3}$ soviel concentrirter Schwefelsäure, als man von dem Salz angewandt hat, versetzt, den hierbei entstehenden schön carminrothen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in einem Trichter, dessen Röhre durch einen nicht ganz schliessenden mit grobem Glaspulver bedeckten Glasstöpsel verschlossen ist, sammelt und nach dem Abtropfen auf einem Ziegelsteine unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure gut austrocknet. Man erhält ein kermesrothes Krystallmehl, welches man in wenigem Wasser auflöst und umkrystallisirt, wobei die noch anhängende Schwefelsäure in die Mutterlauge zurückbleibt.

Die Auflösung der Chromsäure schmeckt sauer, später stark zusammenziehend, färbt die Haut gelb, wirkt höchst corrodirend auf organische Substanzen, und wird überhaupt durch alle leicht oxydirbare Stoffe zersetzt, und durch Sauerstoffentziehung zu Chromoxyd reducirt. Mit den Basen bildet die Chromsäure die chromsauren Salze (Chromates), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind, theils gelb, theils roth in verschiedenen Farbentönen gefärbt erscheinen, und deshalb auch in der Malerei, Färbekunst u. s. w. Anwendung gefunden haben, so das chromsaure Zinkoxyd und das neutrale chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromgelb, das halbbasisch-chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromorange, das überbasisch-chromsaure Bleioxyd und das chromsaure Quecksilberoxydul unter dem Namen Chromroth oder Chromzinnober, ferner ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau unter dem Namen Chromgrün. Die Alkalisalze der Chromsäure sind in Wasser mit gelber oder orangerother Farbe, je nach dem Sättigungsgrade löslich.

Das gelbe oder einfachchromsaure Kali (Kali chromicum flavum, Chromas kalicus) ist ein neutrales Salz mit alkalischer Reaction und wird am zweckmässigsten aus dem im Handel vorkommenden sauren Salz durch Sättigung mit kohlensaurem Kali dargestellt. Zu dem Ende löst man 1 Theil vollkommen trocknes gereinigtes kohlensaures Kali in 4 Theilen heissem Wasser auf, fügt dazu 2 Theile saures chromsaures Kali, welches sich unter starkem Aufbrausen löst, filtrirt die Flüssigkeit und lässt sie durch langsames Verdunsten krystallisiren oder dampft zur Trockne ein. Es bildet wasserfreie Krystalle ($KOCrO^3$) von schön citrongelber Farbe und von der Form des schwefelsauren Kali's, mit welchem das chromsaure Kali daher auch leicht zusammenkrystallisirt, obwohl es viel leichter löslich ist. Die Auflösung des chromsauren Kalis bringt in Auflösungen solcher Salze, deren Basen mit der Chromsäure Verbindungen eingehen, welche in Wasser entweder unlöslich oder doch sehr schwer löslich sind, verschieden gefärbte Niederschläge hervor,

welche Verbindungen von Chromsäure mit den bezüglichen Basen sind, und es gründet sich hierauf die Anwendung des chromsauren Kalis als Reagens (vgl. Th. II. Absch. Reagentien). Ausserdem ist es auch von *Jacobson* als Moxa empfohlen worden, indem nämlich Hanf, Flachs, Baumwolle u. d. m., welche mit einer Auflösung dieses Salzes getränkt sind, bei Berührung mit einem brennenden Körper in stetiges dauerndes Glühen gerathen. An und für sich wirkt das gelbe chromsaure Kali nur wenig corrosiv.

Das rothe oder doppeltchromsaure Kali (Kali chromicum rubrum. Bichromas kalicus), welches gegenwärtig ein wichtiger Handelsartikel geworden ist, bildet grosse, gelbrothe wasserleere Krystalle ($KO2CrO^3$), erfordert 10 Theile kalten Wassers zur Auflösung; diese ist orangegelb, röthet Lackmuspapier, wirkt nicht viel weniger ätzend als die reine Säure, daher innerlich genommen giftig. In Nordamerika, wo dieses Salz sehr im Grossen bereitet wird, sind Fälle von Corrosionen und Vergiftungen mittelst desselben, selbst crimineller Art, nicht selten (*Ducatel*, Professor zu Baltimore, in Journ. de Chimie med. Juli 1830). Löst man eine Unze rothes chromsaures Kali in 10 Unzen Wasser, setzt dazu 1 Unze conc. Schwefelsäure, giesst die Mischung in eine geräumige Porcellankrucke, erhitzt im Sandbade bis nahe zum Sieden, und setzt nun unter Umrühren mit einem Glasstabe Weingeist in kleinen Portionen zu, so findet eine wechselseitige Zersetzung des Weingeistes und der Chromsäure statt, es entweichen gasförmige ätherische Produkte, die Flüssigkeit nimmt endlich eine dunkelgrüne Farbe an, und enthält nun schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd gelöst. Man wendet diese durch Verdunsten concentrirte Flüssigkeit als grüne Tinte und überhaupt als Lasirfarbe an. — Es existirt noch ein dreifachchromsaures Kali.

§ 246. *Erkennung der chromsauren Salze im Allgemeinen.* Die Erkennung der Chromsäure in ihren Verbindungen unterliegt keinen Schwierigkeiten. Wenn man die chromsauren Salze, gleichviel lösliche oder unlösliche, mit Chlornatrium (Kochsalz) zusammenreibt, und die Mischung in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weissem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche aus einer Verbindung von Chromsäure und Chromchlorid [$2\,CrO^3 + Cr\,Cl^6$ oder $Cr\,(O^2Cl^2)$] besteht — Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einem Probircylinder mit concentrirter Salzsäure übergiesst und dann erhitzt, so entwickelt sich Chlor, welches an der Farbe und dem Geruch erkennbar, und die Mischung färbt sich grün. — Wenn das chromsaure Salz sich in Auflösung befindet, so hat zwar die Behandlung mit Salzsäure denselben Erfolg, doch viel langsamer; setzt man aber zu der mit Salzsäure versetzten Mischung Alkohol, so geht die Reduction zu Chromoxyd sehr schnell vor sich, und statt des Chlors entwickelt sich Chloräther, — vor dem Löthrohre verhalten sich die chromsauren Verbindungen genau so wie Chromoxyd, daher auch auf diesem Wege die Gegenwart des Chroms in ihnen leicht erkannt werden kann.

CINCHONIUM.

$\overset{+}{Ci} = C^{20}H^{24}N^{2}O = 1955,5.$

Synonyme. Cinchonina. *Cinchonine.* Cinchonin.

§ 247. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Cinchonin, einer der wesentlich wirksamen Bestandtheile der Chinarinde, wurde von *Gomez*, *Lauber* und *Pfaff* zuerst bemerkt und bereits in ziemlich reinem Zustande dargestellt; seine basische Natur jedoch nicht erkannt. Diese entdeckten erst später im Jahre 1820 *Pelletier* und *Caventou*, welche zugleich die Eigenschaften des reinen Cinchonins und seiner Verbindungen nachwiesen. Es ist vorzugsweise in der braunen Chinarinde enthalten, und unterscheidet sich vom Chinin besonders durch grössere Neigung zum Krystallisiren und fast absolute Unlöslichkeit in Wasser und Aether, und ebenso auch in Kalkwasser und verdünnter Aetzkalilauge. Es krystallisirt in weissen, durchsichtigen, luftbeständigen Nadeln, welche kein Wasser enthalten und in 100 Theilen aus 9,11 Stickstoff, 78,67 Kohlenstoff, 7,06 Wasserstoff und 5,16 Sauerstoff zusammengesetzt sind. Es schmilzt bei + 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht, während des Schmelzens sublimirt ein Theil des Cinchonins unverändert, bei gesteigerter Erhitzung wird es zersetzt und verkohlt. In Wasser und Aether ist es unlöslich, starker Weingeist nimmt 3 Proc. davon auf. Concentrirte Auflösungen von kaustischen Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung darauf, in der Hitze verhalten sie sich dagegen wie gegen Chinin; concentrirte Säuren lösen es ohne Färbung auf.

§ 248. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Cinchonin an dem eben beschriebenen physischen und chemischen Verhalten. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Verbrennung beim Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein ascheähnlicher unverbrennlicher fixer Rückstand verräth anorganische Beimischungen;

b. durch farblose Auflösung in rectificirter concentrirter Schwefelsäure — gegentheils enthält es anderweitige organische Substanzen beigemengt.

§ 249. *Cinchoninsalze.* Mit den Säuren verbindet sich das Cinchonin zu neutralen, meistens aber sauer reagirenden und basischen Salzen (Sales cinchonici), welche im Allgemeinen löslicher sind, als die Chininsalze. Die Auflösungen sind farb- und geruchlos, schmecken sehr bitter, werden durch reine und kohlensaure Alkalien und durch Gallustinktur weiss, durch Platinlösung gelbkrystallinisch gefällt. Mit den Chininsalzen können sie höchstens im gepülverten Zustande verwechselt werden, doch lassen sie sich in solchem Falle von diesen leicht dadurch unterscheiden, dass der in der wässerigen Lösung durch Aetzammoniak hervorgebrachte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht zusammenbackt, sondern pulverig bleibt. Mit Aether und Salmiakgeist geschüttelt, geben sie eine trübe Mischung, wegen Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether.

CINCHONIUM SULFURICUM.

$\bar{\dot{C}}i^2SO^3 + 3H^2O = 4749,60.$

Synonyme. Sulfas cinchonicus. *Sulfate de Cinchonine.* Schwefelsaures Cinchonin.

§ 250. *Bereitung und Eigenschaften.* Man fügt zu 50 Theilen alcoholisirtem Weingeist 1 Theil rectificirte concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, fügt 8 Thelle krystallisirtes Cinchonin zu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Lösung noch siedend heiss; das ungelöste Cinchonin bleibt im Filter. Das Filtrat wird mit der doppelten Menge Aether vermischt, wodurch das schwefelsaure Cinchonin in Form von rein weissen, kleinen nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. — Kocht man Cinchonin im Ueberschuss mit stark verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Auflösung durch Verdunsten, so gewinnt man zwar grössere, aber gewöhnlich gefärbte Krystalle. —

Das schwefelsaure Cinchonin ist luftbeständig, schmilzt etwas über + 100° und verliert bei + 120° 2 MG. (= 4,74 Proc.) Wasser; weiter erhitzt, nimmt es eine schöne rothe Farbe an und wird zersetzt. Es ist in 54 Theilen kalten Wassers, 6½ Theilen Weingeist, nicht in Aether löslich, und erleidet im Uebrigen alle den schwefelsauren Salzen (§ 52) und den Cinchoninsalzen (§ 249) im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen.

§ 251. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Cinchonin an den eben angegebenen physischen und chemischen Eigenschaften.

Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus dem der gegebenen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;

b. aus dem vollständigen Verbrennen ohne allen Rückstand beim Erhitzen und fortgesetztem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. aus dem vollkommenen Ungefärbtbleiben beim Uebergiessen mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure.

Die übrigen Cinchoninsalze bieten in ihrem äusseren Ansehen viele Aehnlichkeit mit den in § 235. beschriebenen Chininsalzen dar; werden sie jedoch in Wasser gelöst, und die Lösung mit Aetzammoniak versetzt, so liefern sie einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit nicht zusammenbackt, und trocken mit Aether digerirt davon nicht aufgelöst wird, im Uebrigen zeigen sie dasselbe chemische Verhalten, wie die entsprechenden Chininsalze.

COLCHICIUM.

Synonyme. Colchicinum s. Colchicina. *Colchicine.* Colchicin.

§ 252. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieser Name bezeichnet den in den frischen Blumen, Saamen und Wurzeln von Colchicum autumnale enthaltenen wirksamen alkalischen Grundstoff, welcher von *Geiger* zuerst vom Veratrin genau unterschieden, und aus den Früchten der genannten Pflanze auf ähnliche Weise wie Daturin (§ 275) isolirt worden ist. Es enthält dieselben Bestandtheile wie die übrigen Pflanzenalkalien, doch sind die quantitativen Verhältnisse noch nicht genau erforscht, es krystallisirt in farb- und geruchlosen zarten

Nadeln, die sehr bitter, hintenach kratzend, aber nicht brennend scharf wie Veratrin, schmecken, auch nicht zum Niesen reizen. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich die wässerige Lösung reagirt nur schwach alkalisch, von Jodtinktur wird sie kermesfarben, von Platinlösung gelb, von Gallustinktur weiss gefällt. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure nimmt es eine dunkelviolette und indigblaue Farbe an, welche bald in Grün und Gelb, übergeht; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu Salzen. — Das Colchicin und dessen Salze bringen in geringen Dosen Erbrechen und Purgiren hervor, und wirken in grösserer Dosis giftig.

CONIINUM.

$\bar{C}n = C^{16}H^{32}N^{2} = 1590{,}31.$

Synonyme. Coniinium. *Coniine.* Coniin.

253. *Vorkommen und Bereitung.* Dieses organische Alkali ist in allen Theilen von Conium maculatum, in reichlichster Menge aber in den Saamen enthalten, und kann daraus mittelst einer, besondere Sorgfalt in der Ausführung erfordernden, chemischen Procedur abgeschieden werden, und zwar nach *Geiger* am besten folgendermaassen: der reife oder unreife Saamen, und die Theile, worauf er sitzt, werden so lange mit Wasser und einem Gemenge aus 1 kohlensaurem Kali und 3 Kalkhydrat vermischt und destillirt, als noch das Wasser riechend übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, bevor es sich noch hat färben können. Ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches kein Coniin enthält, wird abgeschieden. Die Lösung wird bei gelinder Wärme zur Syrupdicke abgedampft, wobei sie sich braun färbt. Dieser Rückstand, welcher schwefelsaures Coniin und Produkte vor der durch den Einfluss der Luft bewirkten Zersetzung des letztern enthält, wird mit einem Gemische aus 3 absolutem Alkohol und 1 Aether behandelt, welches das schwefelsaure Coniin auflöst, das Ammoniaksalz aber zurücklässt. Das Lösungsmittel wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt, worauf man ihn im Wasserbad eindampft, bis aller Alkohol verdunstet ist und die Masse nach Coniin zu riechen anfängt. Die syrupdicke Masse wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat vermischt und im Chlorcalciumbade das Coniin abdestillirt. Zuerst geht eine dünne Flüssigkeit über, die eine Lösung von Coniin in Alkohol ist. Sobald sich diese zu trüben anfängt, wird die Vorlage gewechselt. Das nun Uebergehende theilt sich in zwei Schichten, die obere ist ölartig und besteht aus Coniin, welches Wasser aufgelöst enthält, die untere ist eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser. Nachdem die Masse in der Retorte fast trocken geworden ist, wird wieder Wasser und etwas Kalihydrat zugesetzt und von Neuem destillirt, auf welche Weise man die Destillation noch mehrere Mal zu wiederholen haben kann, ehe alles Coniin übergegangen ist. Zuletzt wird es über Chlorcalcium rectificirt. — 6 Pfund frischer oder 9 Pfund trockener Saamen geben nahe 1 Unze, während man von 100 Pfund frischer

Pflanze kaum 1 Drachme erhält. Aus getrocknetem Kraute konnten nur Spuren erhalten werden.

§ 254. *Eigenschaften.* Das reine wasserleere Coniin ist eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, besitzt einen durchdringenden, unangenehmen, erstickenden Geruch, welcher die Augen reizt und den Kopf einnimmt, schmeckt höchst scharf, widrig, tabaksähnlich und besteht nach *Ortigosa's* neuester Untersuchung in 100 Theilen aus 76,31 Kohlenstoff, 12,55 Wasserstoff und 11,14 Stickstoff; es siedet bei + 212° C, und lässt sich bei Luftabschluss unverändert überdestilliren; wenn es Wasser enthält, so bleibt eine harzartige Materie zurück. Dem Zutritte der Luft ausgesetzt, erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur eine allmälige Zersetzung, es wird braun und endlich in eine braune harzartige Masse verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es erst purpurroth, dann olivengrün gefärbt; Salpetersäure und Jod färben es blutroth.

Bei mittler Temperatur nimmt das Coniin $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasser auf, ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren, dagegen erfordert bei derselben Temperatur 1 Theil Coniin 100 Theile Wasser zur vollständigen Auflösung. Die Lösung schmeckt scharf, reagirt alkalisch, wird durch Jodtinctur safrangelb, durch Gallustinctur als graue Flocken gefällt; Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydsalze werden dadurch zersetzt, Silbersalze reducirt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt das Coniin einen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, dagegen in Alcohol und Aether leicht löslich ist. Der Niederschlag, den man beim Zusammenbringen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Coniin erhält, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Verbindung ist weiss, pulverig und zersetzt sich schon bei 100°, indem sie gelb wird. — In Aether und Weingeist ist das Coniin sehr leicht löslich, ebenso in fetten und flüchtigen Oelen. Mit den Säuren erzeugt es völlig neutrale, leicht lösliche Salze, deren Lösung durch Zutritt der Luft zuerst roth oder violett, dann dunkelgrün oder tiefblau wird, auf Zusatz eines Alkalis verschwindet aber die Farbe und der Geruch nach Coniin kommt wieder hervor. — Das Coniin und seine Salze besitzen im ausgezeichneten Grade die giftigen Eigenschaften des Schierlings.

CUPRUM.

Cu = 395,70.

Synonyme. Aër, Venus. *Cuivre.* Kupfer.

§ 255. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Kupfer gehört zu den leicht oxydablen Schwermetallen, kommt im Mineralreich gediegen und unter verschiedenen Formen vererzt vor, so durch Sauerstoff (im Rothkupfererz = Cu^2O), durch Schwefel (im Kupferglanz Cu^2S), und im Kupferkies ($Cu^2S + Fe^2S^3$), seltener durch Chlor (im Atakamit oder Salzkupfererz ($Cu\,Cl^2 + 3\,Cu\,O + 4\,H^2O$), und durch verschiedene Säuren (z. B. im Kupferlasur = $Cu\,O\,H^2O + 2\,Cu\,OCO^2$, im Malachit = $Cu\,O\,CO^2 + Cu\,O\,H^2O$ u. v. a.). Das gediegene Kupfer ist meistens sehr rein, ebenso auch dasjenige, welches am Ural aus dem Rothkupfererz, dem Kupferlasur und dem Malachit ge-

wonnen wird, daher ist auch dss russische Kupfer besonders hoch geschätzt. Das gewöhnliche, aus Kupferkies führenden Erzen (Fahlerz, Kupferschiefer u. a. m.) gewonnene, Kupfer enthält immer Einmengungen fremder Metalle, und ausserdem Kohle, Schwefel, Kupferoxydul, welche zwar der Quantität nach gewöhnlich nur sehr wenig betragen, aber doch demungeachtet sehr wesentlich auf die physische Beschaffenheit des Kupfers influiren, und zwar meistens nachtheilig. Chemisch-reines Kupfer erhält man durch Erhitzen von reinem basisch-kohlensauren Kupfer im Kohlentiegel bis zum Schmelzen.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnete braunrothe Farbe und starken Metallglanz, ist sehr geschmeidig, besitzt ein specifisches Gewicht = 8,9, schmilzt erst in hohem Feuergrad. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten leicht ablöst. In hohem Hitzgrade brennt es mit grüner Flamme. In trockener Luft erleidet das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, in feuchter, kohlensäure-haltiger Luft bedeckt es sich bald mit Oxyd, welches die Metallfläche blind und dunkelfarbig macht, dann bildet sich ein grüner Ueberzug, welcher eine Verbindung von Kupferoxyd, Wasser und Kohlensäure ist, und den färbenden Bestandtheil vieler im Handel vorkommender grüner Farben (Bremer-, Braunschweiger- und Berggrün) ausmacht. Aehnliche grüne salzige Niederschläge erzeugen sich auf metallischem Kupfer besonders schnell, wenn es gleichzeitig mit der atmosphärischen Luft und irgend einer fetten, salzigen, alkalischen, sauren oder überhaupt säurungsfähigen Flüssigkeit in Berührung bleibt. Man nennt diese Niederschläge im gemeinen Leben, obwohl unrichtig, Grünspan, sie sind in den Flüssigkeiten, denen sie ihre Entstehung verdanken, mehr oder weniger löslich, und vergiften sie; es ist daher bei Anwendung von kupfernen Geräthen in Küchen, Brauereien, Brennereien, Zuckersiedereien u. d. m. die grösste Reinlichkeit und Achtsamkeit nöthig. — Bei Ausschluss der Luft ist das Kupfer in Essigsäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, an den von der Luft und der Säure gleichzeitig berührten Stellen wird es aber aufgelöst. Salpetersäure löst es leicht auf unter Entwickelung von Stickoxydgas. Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefeliger Säure. In diesen Auflösungen ist das Kupfer als Oxyd, CuO, in der mittelst Chlorwasserstoffsäure gewonnenen Lösung als Chlorid, $CuCl^2$, enthalten.

§ 256. *Kupferverbindungen.* Das Kupfer verbindet sich mit den meisten Oxygenoïden in zwei verschiedenen Verhältnissen, nämlich 1 MG. Metall mit 1 und mit $\frac{1}{2}$ MG. vom Oxygenoïd. Die Sauerstoffverbindungen werden Kupferoxyd (Oxydum cupricum) und Kupferoxydul (Oxydum cuprosum) genannt. Beide sind Salzbasen, das letztere aber eine sehr schwache, deren Verbindungen mit Säuren sich nicht auf directem Wege darstellen lassen, denn behandelt man Kupferoxydul mit einer Säure, so zerlegt es sich in Oxyd und Metall. Das Kupferoxydul, welches sich beim Walzen und Hämmern des Kupfers in der Glühhitze bildet, wird von verdünnter Schwefelsäure nicht an-

gegriffen, daher es auch mittelst derselben vom eingemengten Kupferoxyd sich befreien lässt.

Die *Kupferoxydsalze* (Sales cuprici) sind im wasserhaltigen Zustande blau oder grün, im wasserleeren weiss oder schwarz, in Wasser theils löslich, theils unlöslich, die letzteren werden durch freie Säure und Aetzammoniak aufgelöst. Die wässerige Lösung der Kupfersalze röthet Lackmus, ist geruchlos, blau oder grün gefärbt und schmeckt herb, metallisch widrig. Nachstehende Reagentien bringen darin, so wie auch in den sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Salze, eigenthümliche characteristische Erscheinungen hervor, woraus die Anwesenheit des Kupfers in diesen Lösungen erkannt werden kann.

Kaustisches und kohlensaures Kali verursacht einen voluminösen blauen Niederschlag (im ersten Falle hydratisches Kupferoxyd, im zweiten hydratisches kohlensaures Kupferoxyd), welcher beim Erhitzen zusammenfällt und schwarz wird, und sich in keinem Uebermaass des Fällungsmittels auflöst, ausgenommen bei Anwesenheit organischer Stoffe, z. B. Zucker, Eiweiss. — Wird eine wässrige Lösung von gleichen Theilen schwefelsaurem Kupferoxyd und Traubenzucker so lange mit Aetzkali oder Aetznatron versetzt, bis alles zu einer klaren, blauen Flüssigkeit sich aufgelöst hat, und darauf erwärmt, so sondert sich das Kupfer in Gestalt eines rothen Pulvers als Oxydul ab, welches an der Luft sich nicht verändert.

Ammoniak bewirkt einen grünlichen Niederschlag (basisches Salz), welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels leicht zu einer lasurblauen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Kaliumeisencyanür (Kali borussicum) giebt einen braunrothen, in Salzsäure unlöslichen, in freiem Alkali löslichen Niederschlag (Kupfereisencyanür mit mehr oder weniger Kaliumeisencyanür). Dieser Niederschlag ist noch bei einer 50,000fachen Verdünnung des Kupfersalzes bemerklich.

Cyanwasserstoff (Blausäure) lässt mineralsaure Kupferoxydlösungen unverändert, nach dem Zusatze eines essigsauren Alkalis hingegen bewirkt Blausäure darin einen gelben Niederschlag, Kupfercyanid = $Cu\,Cy^2$, welcher sehr bald unter Abgabe von Cyangas in einen grünen krystallinischen Körper, Kupfercyanür-cyanid $Cu^2Cy^2 + Cu\,Cy^2 + 5\,H^2O$, sich umwandelt. Wird diese Verbindung unter Wasser bis zum Kochen erhitzt, so giebt sie Cyan und Wasser ab, und Kupfercyanür (Cyanetum cuprosum = Cu^2Cy^2) bleibt zurück. Aus einer mit schwefeligen Säure versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd schlägt Blausäure sogleich Kupfercyanür nieder in Gestalt eines weissen geronnenen Niederschlages.

Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien bringen eine dunkelbraune oder schwarze Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervor, welcher Schwefelkupfer ist und sich in Salpetersäure mit blaugrüner Farbe löst. Die Reaction des Schwefelwasserstoffes ist noch bei 25,000facher Verdünnung des Kupfersalzes bemerklich, in Schwefelammonium ist der Niederschlag nicht ganz unlöslich.

Jodkalium bringt in Kupferlösung eine weisse Fällung hervor, wobei gleichzeitig Jod frei wird, welches die Flüssigkeit braun färbt. Der

Niederschlag, Kupferjodür (Jodetum cuprosum = Cu^2J^2) ist in einem Ueberschuss des Reagens auflöslich. — Kupferjodid (Jodetum cupricum) ist in isolirter Form nicht bekannt.

Blankes metallisches Eisen (eine Messerklinge) scheidet aus schwachsauren Lösungen das Kupfer metallisch ab und bedeckt sich mit einem kupferrothen Ueberzuge. Ausser durch Eisen wird das Kupfer noch durch Zink, Cadmium, Blei, Zinn aus seinen Auflösungen metallisch wieder hergestellt.

Ausserdem wird die Auflösung der in Wasser löslichen Kupfersalze noch durch alle Salze gefällt, mit deren Säure das Kupfer eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, so durch arsensaure Alkalien grünlich-blau, durch arsenigsaure Alkalien zeisiggrün, durch phosphorsaure und oxalsaure Alkalien grünlich weiss. Eiweiss zersetzt ebenfalls die Kupfersalze, indem es aus den Auflösungen derselben in Wasser eine unlösliche Verbindung von Kupferoxyd mit Eiweiss niederschlägt, daher man auch letzteres bei Vergiftungen durch Kupfersalze als Gegenmittel anwendet. —

Auf trocknem Wege mit Hilfe des Löthrohrs können sämmtliche Kupferverbindungen leicht daran erkannt werden, dass sie mit Borax oder Phosphorsalz in der äusseren Flamme geschmolzen, eine schöne grüne Perle geben, welche in der inneren Flamme rothbraun wird. Man bewerkstelligt diese Umwandlung, welche auf einer Desoxydation des Kupferoxyds zu Oxydul beruht, am leichtesten auf die Art, dass man auf der grünen Perle ein Stückchen Blattzinn absetzt und dann von Neuem in der inneren Flamme erhitzt.

CUPRUM CHLORATUM.

$Cu\,Cl^2 = 838{,}347.$

Synonyme. Chloretum cupricum, Cuprum muriaticum. *Chlorure de Cuivre* ou *cuivrique.* Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd.

§ 257. *Bereitung und Eigenschaften.* Metallisches Kupfer wird bei Ausschluss der Luft von der Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst; wird aber metallisches Kupfer mit Chlorwasserstoffsäure benetzt, dem Zutritte der Luft bloss gestellt, so überzieht es sich mit einem grünen Roste, welcher eine gewässerte Verbindung von Kupferoxyd mit Kupferchlorid ist, nämlich $CuCl^2\ 3CuO\ 4\,H^2O$, und sich in wässriger Salzsäure zu Kupferchlorid löst. Dieselbe Auflösung wird aber noch viel leichter gewonnen durch Digestion von Kupferoxyd oder auch von kohlensaurem Kupferoxyd mit wässriger Salzsäure, indem durch Wechselzersetzung Wasser und Kupferchlorid entsteht. Die Auflösung ist grün und liefert beim Verdunsten und Erkaltenlassen smaragdgrüne vierseitige Säulen oder feine Nadeln, $= Cu\,Cl^2\ 2\,H^2O$, welche in Wasser und Weingeist sich leicht auflösen und zwar mit grüner Farbe, in concentrirter Salzsäure aber mit schwarzer Farbe, indem hierbei dem Kupfersalz Wasser entzogen wird. 1 Theil Kochsalz und 2 Theile schwefelsaures Kupferoxyd mit 2 Theilen Wasser angerührt, zersetzen sich ebenfalls in schwefelsaures Natron und Kupferchlorid, wie man aus der grünen Farbe der Mischung ersehen kann.

Indem man das Gemenge mit 8 Theilen starkem Weingeist digerirt, kann man das Kupferchlorid vom Natronsalz trennen, und man erhält durch Abdestilliren des Weingeistes aus einem gläsernen Destillationsapparat eine zum technischen Gebrauche hinreichend reine wässrige Kupferchloridlösung; das vom Weingeist nicht gelöste Glaubersalz kann durch Schwefelcalcium vom noch anhängenden Kupfer getrennt und durch Krystallisation rein dargestellt werden. Das krystallisirte gewässserte Kupferchlorid lässt beim gelinden Erwärmen das Wasser entweichen und es bleibt wasserfreies Chlorid zurück, welches gelb ist, und in höherer Temperatur in Chlor und Kupferchlorür (Chloretum cuprosum $= Cu^2Cl^2$) zerfällt, welches letztere in erhöhter Temperatnr schmilzt und beim Erkalten zu einer bernsteingelben Masse (Resina Cupri von *Boyle*) erstarrt. Es ist in Wasser nur wenig löslich; leichter aber in concentrirter Salzsäure mit brauner Farbe, und scheidet sich beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser als ein weisses Pulver ab.

§ 258. *Cuprum ammonico-chloratum* (Cuprum muriaticum ammoniatum, Cuprum ammoniato-muriaticum, Murias Ammoniae et Cupri, Chloretum ammonico-cupricum). Das Kupferchlorid bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium Doppelverbindungen, von denen die letztere in neuerer Zeit als Heilmittel in Vorschlag gebracht worden ist. Eine Auflösung von 5 Theilen schwarzem Kupferoxyd in Salzsäure mit 7 Theilen in Wasser aufgelöstem Salmiak vermischt, giebt beim Verdunsten grünlich-blaue Krystalle, welche gewässertes Kupfer-Ammoniakchlorid ($CuCl^2 + N^2H^8Cl^2 + 2H^2O$) sind, und in 100 Theilen 35 Kupfer enthalten. — Werden 25 Gr. Kupferoxyd in einer hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Auflösung mit 1 Unze Salmiak und soviel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt, so erhält man den sogenannten Liquor Cupri ammoniato-muriatici s. antimiasmaticus *Koechlinii* s. *Beisseri*, wovon die Drachme $\frac{1}{2}$ Gran metallisches Kupfer enthält. Dieser Liquor giebt mit 80 Theilen Wasser verdünnt die Aqua antimiasmatica.

CUPRUM OXYDATUM NIGRUM.

$CuO = 495{,}695$.

Synonyme. Oxydum cupricum. *Oxyde de Cuivre.* Kupferoxyd.

§ 259. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Kupferoxyd ist für die Analyse organischer Körper ein wichtiges Hilfsmittel, und wird bereitet durch Auflösen von reinem Kupfer in verdünnter reiner Salpetersäure und Verdunstenlassen der Auflösung in einer Porzellanschaale. Indem man zuletzt, wenn die Masse trocken geworden, die Erhitzung allmälig steigert, bildet sich ein basisches Salz, welches ohne zu schmelzen oder aufzuschäumen in einem Tiegel allmälig bis zum Rothglühen erhitzt werden kann, worauf reines Kupferoxyd in Form eines feinen schwarzen Pulvers zurückbleibt. Erhitzt man das salpetersaure Kupferoxyd rasch, so wird das Kupferoxyd als eine compacte zusammengesinterte krystallinische Masse erhalten.

Auch durch Fällung eines Kupferoxydsalzes (z. B. des schwefelsauren Kupferoxyds) mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali und

schwache Erhitzung des getrockneten Niederschlages wird das Kupferoxyd in Form eines zarten schwarzen Pulvers erhalten; allein es hält schwer, auf diesem Wege es frei von Alkali zu erhalten. Das Kupferoxyd besteht in 100 Theilen aus 79,83 Kupfer und 20,13 Sauerstoff, schmilzt in sehr hoher Temperatur, und wird dabei theilweise zu Oxydul reducirt. Durch Wasserstoffgas wird es weit unter der Rothglühhitze reducirt. Wird es mit organischen Substanzen geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff derselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure. Diese Eigenschaft ist es, welche das Kupferoxyd zur Verbrennung organischer Substanzen in verschlossenen Gefässen Behufs der Elementaranalyse derselben, so schätzenswerth macht.

§ 260. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kupferoxyd als solches leicht am äusseren Ansehen und an dem Verhalten seiner Auflösung in irgend einer Säure gegen die in § 256 benannten Reagentien. Die Reinheit desselben wird erkannt, an der vollständigen Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, dem Nichtgetrübtwerden dieser Auflösung durch aufgelösten salpetersauren Baryt und aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, an dem vollständigen Gefälltwerden beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von reiner Aetzkaliflüssigkeit, so dass die abfiltrirte alkalische Lösung, weder vor, noch nach der Uebersättigung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleidet, endlich an dem vollständigen Gefälltwerden der starkverdünnten salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, so dass die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit beim Verdunsten, zuerst im Porzellan- dann im Platintiegel, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

CUPRUM OXYDATO-ACETICUM BASICUM.

Synonyme. Cuprum subaceticum, Aerugo, Viride Aëris, Subacetas cupricus. *Sous-acétate de Cuivre, Verdet, Vert de gris.* Basisch-essigsaures Kupferoxyd, gemeiner Grünspan.

§ 261. *Bildung und Eigenschaften.* Dieses Präparat wird in eigenen Fabriken dargestellt, indem man metallisches Kupfer der gleichzeitigen Einwirkung von atmosphärischer Luft und Essigsäure, welche man auf verschiedene Weise erzeugt, aussetzt. — Es erscheint in lockeren, harten, schwer zerbrechlichen, mehr oder weniger krystallinischen glänzenden Salzmassen von rein grüner oder bläulich-grüner Farbe, welche aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in abweichenden Verhältnissen bestehen *) und sich nur zum Theil in Wasser und Weingeist lösen, fast vollständig aber in Essigsäure und einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Vom Honig oder überhaupt von zuckerhaltigen Substanzen wird der Grünspan, besonders in der Wärme, zu

*) Der blaue Grünspan enthält im Durchschnitte 43 Proc. Kupferoxyd und 28 Proc. Essigsäure, und verhält sich als eine dreifache Verbindung aus neutralem essigsaurem Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und Wasser ($CuO\,\bar{A} + CuOH^2O + 5\,H^2O$). Der grüne Grünspan ist reicher an Essigsäure und ärmer an Wasser, zeigt sich überhaupt weniger constant in der Zusammensetzung, und verhält sich mehr als Gemenge von zweidrittelessigsaurem Kupferoxyd ($3\,CuO\,2\,\bar{A}\,6\,H^2O$) mit wenigem drittelessigsaurem Salze ($3\,CuO + \bar{A} + 3\,H^2O$). Ausserdem enthält der Grünspan gewöhnlich noch mancherlei mechanische Einmengungen.

braunem Kupferoxydul reducirt, wovon ein Theil sich niederschlägt, ein anderer mit der veränderten Substanz verbunden gelöst bleibt. Eiweiss und Milch werden vom Grünspan coagulirt, und das Kupferoxyd aus letzterem als unauflösliche Verbindung abgeschieden, worauf sich die Anwendung dieser beiden genannten Substanzen als Gegengifte des Grünspans und der Kupfersalze im Allgemeinen gründet. — In Verbindung mit arsenigsaurem Kupferoxyd bildet das essigsaure Kupferoxyd die unter den Namen Schweinfurter Grün, Mitisgrün, Wienergrün im Handel vorkommenden Malerfarben.

§ 262. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Grünspan leicht am äusseren Ansehen, an seinem Verhalten vor dem Löthrohre und an der Entwickelung von Essigsäuredämpfen beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich

a. aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Essig, und

b aus der vollständigen Löslichkeit des durch kohlensaures Ammoniak in der essigsauren Lösung hervorgebrachten Niederschlages in einem Uebermaasse desselben Fällungsmittels.

§ 263. *Cuprum aluminatum.* (Lapis divinus, s. ophthalmicus St. Yves). Der sogenannte Kupferalaun oder Augenheilstein wird bereitet, indem man 16 Theile Alaun in seinem Krystallwasser zergehen lässt, hierauf ein bereits fertiges Gemisch aus 16 Theilen feingepulvertem Grünspan, eben soviel Salpeter und 1 Theil Kampfer schnell einrührt (das Zusammenerhitzen der gesammten Mischung ist verwerflich) und die Mischung nun ausgiesst. Andere Pharmacopöen schreiben anstatt des Grünspans schwefelsaures Kupfer vor. —

Das Präparat stellt eine feste grünliche Masse dar, welche mit Wasser eine grünlich gefärbte trübe Auflösung giebt und einen schwachen Geruch nach Campfer besitzt; Aetzammoniak färbt die Lösung blau, und veranlasst einen gelatinösen Niederschlag auf glühenden Kohlen verpufft es schwach und mit bläulich-grünem Lichte.

CUPRUM OXYDATO-ACETICUM NEUTRUM.

$$CuO\,\bar{A} + H^2O = 1246{,}09.$$

Synonyme. Cuprum aceticum crystallisatum, Acetas cupricus, Flores Viridis Aëris, Aerugo crystallisata, s. solubilis. *Acétate de Cuivre neutre, Verdet* ou *Vert de Gris crystallisé.* Krystallisirter oder destillirter Grünspan.

§ 264. *Bildung und Eigenschaften.* Man erhält diese neutrale Verbindung des Kupferoxyds mit Essigsäure durch Auflösen der Vorhergehenden in destillirtem Essig und Krystallisiren. — Er bildet gewöhnlich dunkelgrüne, undurchsichtige, rhombische Säulen, welche an der Luft theilweise verwittern und spangrün werden, schmeckt widerlich, ekelerregend, metallisch, ist geruchlos, löst sich in 14 kaltem und 5 heissem Wasser, auch etwas in Alkohol auf. Die Auflösung röthet Lackmus, und zeigt alle den essigsauren Salzen und den Kupfersalzen im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen und Reactionen. Gegen Zucker, Eiweiss und Milch verhält es sich wie der gemeine Grünspan. Es enthält in 100 Theilen 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure

und 9 Wasser. — Löst man Grünspan in Wasser, welches durch Essigsäure sauer gemacht ist, und lässt die Auflösung unterhalb + 8° krystallisiren, so setzen sich daraus blaue geschobene, vierseitige Prismen, welche neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 5 MG. Wasser sind; auf + 30° erwärmt zerfallen die Krystalle zu einem Brei von regelmässigen grünen Krystallen des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von 4 MG. Wasser.

§ 265. Man erkennt den krystallisirten Grünspan rücksichtlich seiner Individualität und guten Beschaffenheit hinlänglich an seinen physischen Eigenschaften.

CUPRUM OXYDATO-NITRICUM.

$CuO\ N^2O^5 + 3\ H^2O = 1510{,}171.$

Synonyme. Cuprum nitricum, Nitras cupricus. *Nitrate de Cuivre.* Salpetersaures Kupferoxyd.

§ 266. *Bereitung und Eigenchaften.* Das zwar nicht als Arzneimittel, wohl aber in manchen technischen Gewerben und auch in der Feuerwerkerei angewandte salpetersaure Kupferoxyd wird dargestellt durch Auflösen von metallischem Kupfer oder, unter Ersparniss an Salpetersäure, von rohem Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) in verdünnter Salpetersäure, Verdunsten und Erkaltenlassen der concentrirten Auflösung Sehr wird die Krystallisation befördert, wenn man zur concentrirten Auflösung, während sie noch heiss ist, etwas freie Salpetersäure zusetzt. Die blauen Krystalle haben gewöhnlich eine prismatische Form, und ihre Zusammensetzung entspricht in solchem Falle der obigen Formel, oder es sind rhomboidale Tafeln, welche 6 MG. Wasser enthalten. Es zerfliesst leicht an der Luft und ist auch in Weingeist löslich. Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann $\frac{2}{3}$ der Säure und es bleibt ein basisches Salz (nach *Graham* $3\ CuO + N^2O^5 + H^2O$) in Gestalt eines grünen in Wasser unlöslichen Pulvers zurück. Wird die Erhitzung über + 300° hinaus gesteigert, so entweicht endlich alle Säure und alles Wasser, und man gewinnt säurefreies Kupferoxyd.

CUPRUM OXYDATO-SULFURICUM.

$CuO\ SO^3 + 5\ H^2O = 1559{,}258.$

Synonyme. Sulfas cupricus c. aqua, Cuprum vitriolatum, Vitriolum de Cypro s. coeruleum. *Sulfate de Cuivre, Couperose bleue.* Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer oder cyprischer Vitriol.

§ 267. *Bereitung.* *a.* Man erhitzt unter einem gutziehenden Schornstein in einem Glaskolben 4 Theile reine Kupferspäne mit einem Gemisch aus 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser so lange, bis alles in eine weisse Salzmasse verwandelt ist. Hierbei wird die Hälfte der Schwefelsäure zur Oxydation des Kupfers, die andere Hälfte zur Auflösung des Kupferoxyds verbraucht, nämlich:

$$\underbrace{Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{2\ SO^3 + aq.}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{CuO\ SO^3}_{\text{schwefelsaures Kupferoxyd}} + \underbrace{SO^2 + aq.}_{\text{schwefelige Säure}}$$

Die schwefelige Säure und das Wasser entweichen. Die weisse Salzmasse ist wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd; sie wird mit Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt und zur Krystallisation verdunstet.

b. Man verdünnt $18\frac{1}{2}$ Theile concentrirte reine Schwefelsäure mit der 3fachen Wassermenge, fügt dazu $22\frac{1}{2}$ Theile reine Salpetersäure von 1,22 und senkt dann eine beliebige Menge Kupferstreifen (an Gewicht mindestens 12—15 Theile betragend) in die Mischung, so dass sie ein wenig aus der Mischung hervorragen. Man setzt das Ganze unter einem gut ziehenden Schornstein in mässig warmen Sand. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, giesst man die Flüssigkeit vom ungelösten Kupfer ab (das aufgelöste Kupfer wird sehr nahe 12 Theile betragen) und verdampft die Auflösung zur Krystallisation.

Bei diesem Prozesse oxydirt sich das Metall auf Kosten der Salpetersäure, welche zu Stickoxyd reducirt wird und das gebildete Oxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, nämlich;

Kupfer	Salpetersäure	Schwefelsäure	schwefelsaures Kupferoxyd	Stickstoffoxyd
$3\,Cu$ +	N^2O^5 + aq. +	$3\,SO^3H^2O$ =	$3(CuO\,SO^3$ + aq.)	N^2O^2.

c. Man zerreibt 16 Theile käufliches schwefelsaures Kupferoxyd zu Pulver, rührt dieses mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil reiner Salpetersäure zu einem feuchten Pulver an, erhitzt das Gemeng in einem irdenen Tiegel allmälig bis zum Glühen, nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Das Eisen bleibt als Oxyd auf dem Filter, das Zink, wenn solches nur in geringer Menge vorhanden war, wie es gewöhnlich der Fall ist, bleibt in der Mutterlauge.

§ 268. *Eigenschaften.* Das schwefelsaure Kupferoxyd schiesst in rhomboidalen Krystallen von schön blauer Farbe an, welche in 100 Theilen 31,79 Kupferoxyd, 32,14 Schwefelsäure und 36,07 Wasser enthalten = $CuO\,SO^3 + 5\,H^2O$ *); bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigt, entweicht $\frac{4}{5}$ des Wassers, und das Salz zerfällt zu einem weissen Pulver, bei Steigerung der Temperatur bis zu 100° entweicht das übrige Wasser (salinisches Wasser) vollends; bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich mehr oder weniger vollständig, indem Sauerstoff und schwefelige Säure entweichen, und Kupferoxyd zurückbleibt. — Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd

*) Eine dem gewöhnlichen krystallisirten schwefelsaurem Eisenoxydul entsprechende Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds mit 7 MG. Wasser ist noch nicht dargestellt worden, existirt aber jedenfalls, wie aus den Beobachtungen von *Mitscherlich* fast unzweifelhaft hervorgeht, denen zufolge, schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Nickel- und Zinkoxyd, ebenso mit schwefelsaurer Magnesia in unbestimmten Verhältnissen zusammenkrystallisirt, wenn man die gemengte Auflösung zur Krystallisation abdampft und hinstellt. Die Krystalle erhalten 5 MG. Wasser und besitzen die Form des Kupfervitriols, wenn dieser vorwaltet, waltete dagegen das fremde Salz vor, so enthalten die Krystalle 7 MG. Wasser und besitzen die Form des fremden Salzes. Ferner, lässt man eine gemengte Auflösung von Kupfervitriol und schwefelsaurem Kali oder Ammoniak krystallisiren, so bilden sich Doppelsalze, welche in Form und Zusammensetzung den ähnlichen Doppelsalzen aus chwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyd u. s. w. mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniumoxyd entsprechen, nämlich $CuOSO^3 + KOSO^3\,6\,H^2O$; $Cu\,O\,S\,O^3 + N^2H^6\,O\,S\,O^3 + 6\,H^2\,O$. Erhitzt man die wässerige Auflösung des Kalisalzes, so bildet sich doppeltschwefelsaures Kali, und ein eigenthümliches basisches Doppelsalz, $K\,O\,S\,O^3 + Cu\,O\,S\,O^3 + Cu\,O\,H^2\,O + 3\,H^2O$, scheidet sich aus (*Brunner*), durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

erfordert 2 Th. heisses und 4 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, in Weingeist unter 0,905 ist es unlöslich, Weingeist von 0,905 löst auf 1000 Th. nur $\frac{1}{4}$ Th. davon auf. Die wässerige Auflösung ist lasurblau gefärbt, hat einen herben widerlichen Metallgeschmack, röthet Lakmuspapier, wird durch Eiweiss gefällt und verhält sich überhaupt wie §§ 71 und 256 von den schwefelsauren Salzen und den Kupfersalzen im Allgemeinen angegeben worden.

§ 269. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den blauen Vitriol leicht an dem äusseren Ansehen. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Auflöslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit — ein brauner flockiger Rückstand: Eisen;

b. durch vollständige Fällung beim Aufkochen der wässerigen Lösung mit Aetzkalilauge im Uebermasse, so dass die abfiltrirte farblose alkalische Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ungetrübt bleibt — eine weisse Trübung: Zink.

CUPRUM OXYDATO-SULFURICUM AMMONIATUM.

$$(CuO\ N^2H^8O)\ SO^3 + N^2H^6 = 1538{,}28.$$

Synonyme. Cuprum sulfurico-ammoniatum Ph. Bor., Sulfas ammonico-cupricus s. cuprico-ammonicus s. cupricus ammoniacalis, Cuprum ammoniacale s. ammoniacum. *Sulfate de Cuivre ammoniacal.* Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

§ 270. *Bereitung und Eigenschaften.* Man gewinnt dieses Salz durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer in Aetzammoniakflüssigkeit durch starken Weingeist, oder, wenn man grössere, leichter zu trocknende Krystalle zu erhalten wünscht, man bringt in einer Porcellankruke im heissen Sandbade oder in einer Porcellanschaale über der Weingeistlampe ein Gemisch aus 2 Theilen fein zerriebenem schwefelsauren Kupfer, $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaurem Ammoniak und 3 Theile stärkstem Salmiakgeist zum Kochen, filtrirt noch siedend heiss und setzt das Filtrat an einem kühlen Orte bei Seite. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird in das Siedegefäss zurückgegeben, von Neuem 1 Theil schwefelsaures Kupfer und $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaures Ammoniak zugesetzt, das Ganze abermals zum Sieden gebracht und filtrirt. Sollte die Flüssigkeit nicht zur Auflösung hinreichen, so muss etwas Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt werden. — Man erhält nach der ersten Methode den Kupfersalmiak als ein Haufwerk von kleinen nadelförmigen Krystallen, nach der zweiten als mehr oder weniger grosse, deutlich ausgebildete geschobene vierseitige Säulen von schön dunkelblauer Farbe, ammoniakalischem Geruch und widerlich metallischem Geschmack; es ist in $1\frac{1}{2}$ Theil Wasser zu einer schön lasurblauen Flüssigkeit löslich, nicht in Alkohol, enthält in 100 Theilen 32,20 Kupferoxyd, 27,92 Ammoniak, 32,58 Schwefelsäure und 7,30 Wasser $= CuO\ SO^3\ 2\ N^2H^6 + H^2O$ oder wohl richtiger $(CuON^2H^8O)\ SO^3 + N^2H^6$. — Es muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst verliert es Ammoniak, wird grün und löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser auf. — Man verordnet dieses Präparat am zweckmässigsten in einfacher wässeriger Lösung mit Zusatz einiger Tropfen

ätzender oder kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, um eine Ausscheidung von Kupferoxyd zu verhindern.

§ 271. *Erkennung.* Man erkennt den ammoniakalischen Kupfervitriol leicht am äusseren Ansehen und an dem ammoniakalischen Geruch; seine gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in reinem Wasser.

CYANOGENIUM.

NC oder Cy = 163,64.

Synonyme. Cyanium, Nitretum Carbonii. *Cyanogène.* Cyan. Blaustoff.

§ 272. *Bildung.* Das Cyan ist als Bestandtheil der Blausäure für die Lehre der chemischen Heilmittel wichtig, wiewohl es selbst nie unmittelbar als Heilmittel angewandt wird. Es kommt nirgends isolirt vor, wird aber in allen Fällen erzeugt, wo stickstoff- und kohlenstoffhaltige Substanzen mit Kali gemengt der Glühhitze ausgesetzt werden; ein Theil des vorhandenen Kohlenstoffes reducirt das Alkali zu Metall, welches nun im Momente seiner Entstehung beide Stoffe disponirt, sich zu Cyan unter sich und mit ihm selbst zu verbinden. Durch Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser erhält man eine Flüssigkeit, die hauptsächlich Cyankalium und kohlensaures Kali enthält, und ehemals Blutlauge (Lixivium Sanguinis) genannt wurde, weil getrocknetes Blut vorzugsweise das angewandte kohlen- und stickstoffhaltige Material war.

Wenn man die Blutlauge mit soviel von einer Auflösung von Eisen in Salzsäure versetzt, dass sie nicht mehr alkalisch reagirt, und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction zumischt: so bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück, dessen schönblaue Farbe zur Benennung des Cyans Veranlassung gegeben hat. Dieser blaue Körper ist eine Verbindung von Eisen mit Cyan (§ 291), deren Bildung durch folgende Umstände bedingt wird: Das in der Blutlauge enthaltene freie Kali schlägt aus der Eisenlösung Eisenoxydul nieder. Dieses und ein Theil des vorhandenen Cyankaliums zerlegen sich wechselseitig in Sauerstoffkalium (Kali) und Cyaneisen, welches letztere mit dem Reste des Cyankaliums in Verbindung tretend Cyaneisen-Cyankalium erzeugt; bei weiterem Zusatze von Eisenchlorür (salzsaurem Eisenoxydul) zerfällt endlich auch dieses mit letzterem in Chlorkalium und Cyaneisen. — Durch Kochen des Cyaneisens mit Quecksilberoxyd und Wasser kann man das Cyan an das Quecksilber übertragen, und Cyanquecksilber erzeugen, während der Sauerstoff, das Quecksilber verlassend, sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd vereinigt. Letzteres scheidet sich als unlöslich ab, das Cyanquecksilber bleibt in Auflösung und kann durch Verdunsten in farblosen Krystallen isolirt erhalten werden, welche beim Erhitzen in passenden Gefässen in metallisches Quecksilber und Cyan zerfallen.

§ 273. *Eigenschaften.* Das isolirte Cyan erscheint als ein farbloses Gas *) von durchdringendem Geruch und höchst giftiger Wirkung,

*) Wenn die Zersetzung des Cyanquecksilbers unter einem sehr hohen Drucke vor sich geht, so nimmt das Cyan eine von der obigen ganz verschiedene Form an; es wird ohne seine Zusammensetzung zu ändern, starr und feuerbeständig. Man hat diesen neuen Körper Paracyan genannt und *Berzelius* schlägt dafür

in 100 Theilen aus 53,66 Stickstoff und 46,34 Kohlenstoff bestehend, oder aus gleichen Volumen beider gasförmigen Elemente zu 1 Volum verdichtet, daher das spec. Gewicht 0,84279 + 0,976 = 1,81879; seinem chemischen Charakter nach gehört das Cyan zu den nichtmetallischen, sowohl säurungsfähigen, als säurebildenden Elementen, es gleicht in dieser Hinsicht dem Chlor, Jod, Schwefel, unterscheidet sich aber wesentlich von diesen durch seine zusammengesetzte Natur. 2 Volume desselben sind 1 Volum Sauerstoff aequivalent, daher das MG. = 2 Cy oder Cy^2, oder auch C^2N^2. Mit Sauerstoff bildet das Cyan die Cyansäure (Acidum cyanicum = Cy^2O), mit Wasserstoff erzeugt es die Blausäure (Cyanidum hydricum s. Acidum hydrocyanicum); in ersterer ist das Cyan das gesäuerte, in letzterer das säuernde Princip. Die Verbindungen des Cyans mit Metallen (Cyaneta) werden Cyanid und Cyanür genannt, je nachdem das Metall in der Verbindung mit der grössten oder geringsten Menge Cyan verbunden ist, die es aufzunehmen vermag, und die Verbindung dem Oxyd oder dem Oxydul desselben Metalles entspricht. Einige Cyanmetalle lassen sich aus beiden Bestandtheilen unmittelbar zusammensetzen, andere werden auf die Art erzeugt, dass man Cyanwasserstoff (Blausäure) mit dem Oxyde des Metalles, welches man mit Cyan verbinden will, in gegenseitige Berührung bringt. Es findet hierbei ein Austausch der Bestandtheile statt, der Wasserstoff der Säure tritt an den Sauerstoff des Metalloxydes und bildet Wasser, während Cyan und Metall sich vereinigen. Diese Bildungsweise der Cyanmetalle hat Veranlassung gegeben, sie als blausaure Salze (cyanwasserstoffsaure Metalloxyde, Sales hydrocyanici s. borussici) zu betrachten, daher die in der chemischen Heilmittellehre noch üblichen Benennungen: blausaures Kali, blausaures Eisenkali, blausaures Quecksilber, blausaures Zink. Diese Ansicht ist aber unrichtig, indem sich von den meisten dieser sogenannten blausauren Salze mit absoluter Bestimmtheit nachweissen lässt, dass sie weder Wasserstoff noch Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, folglich auch keine blausauren Metalloxyde sein können. Die erwähnten Präparate müssen daher ihrer Zusammensetzung entsprechend heissen: Cyankalium oder Kaliumcyanid, Cyaneisenkalium oder Kaliumeisencyanür, weil das Cyaneisen in dieser Verbindung dem Eisenoxydul entspricht, endlich Cyanquecksilber oder Quecksilbercyanid, und Cyanzink oder Zinkcyanid.

§ 274. Die oben erwähnte Cyansäure, obgleich weder unmittelbar, noch mittelbar dem Heilmittelapparat angehörend, steht doch in mehren interessanten Beziehungen zu einigen Producten des thierischen Organismus, Harnsäure und Harnstoff, welche hier nicht ganz übergangen werden dürfen.

---

das Symbol $Cy\beta$ vor, analog den von *Frankenheim* für die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels vorgeschlagenen Bezeichnungen. – Wenn bei der unter den gewöhnlichen Verhältnissen ausgeführten Zersetzung des Cyanquecksilbers die Gasentwickelung aufhört, so findet man gewöhnlich das Quecksilber in der Wölbung oder dem Halse der Retorte metallisch angesammelt, und auf dem Boden der Retorte sollte eigentlich sich nichts befinden, aber meistens bleibt eine kohlige Masse zurück, die ebenfalls Paracyan ist.

a. Die Harnsäure (Acidum uricum) ist ein sehr allgemeines Secretionsproduct des Carnivoren, der Vögel und einiger Insecten; sie schlägt sich nach dem Erkalten des Urins des Menschen als gelblich oder bräunlich gefärbtes Pulver, gewöhnlich in Verbindung mit Ammoniak, nieder; die steinartigen Concretionen in den Gelenken Gichtkranker, so wie auch die steinartigen Absätze in der Harnblase des Menschen enthalten dieselbe Säure in Verbindung mit Natron oder Ammoniak. Der breiartige Urin der Schlangen und Vögel besteht ebenfalls zum grössten Theil aus harnsaurem Ammoniak, eben so auch der sogenannten Guano (die Ueberreste der verfaulten Excremente von Schwimmvögeln, welche die Oberfläche mehrer kleinen Inseln der Südsee bedecken und als Düngmittel benutzt werden.) Die Harnsäure ist in Weingeist und Aether unlöslich, in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich, eben so auch die Verbindungen, welche sie mit den alkalischen Basen eingeht; in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali sind sie etwas löslicher, freie Säure, selbst Essigsäure, zersetzen diese Verbindungen und bewirken eine Abscheidung der Harnsäure anfänglich in Gestalt einer gallertartigen Masse, die sehr bald sich in feine glänzende Blättchen verwandelt. Die Harnsäure ist vierfach, aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, giebt daher auch in Folge dieser complicirten Zusammensetzung unter dem Einflusse kräftiger chemischer Agentien zur Entstehung der verschiedenartigen Producte Anlass, deren nähere Kenntniss wir besonders den diesen Gegenstand betreffenden, an wichtigen und merkwürdigen Ergebnissen bereits so reichen Untersuchungen der Herren *Liebig* und *Wöhler* verdanken. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen, liefert die Harnsäure kohlensaures und cyansaures Kali und Cyankalium im Rückstande; mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht, zerfällt sie in Kohlensäure, Harnstoff und Allantoïn, welches letztere Product als Bestandtheil der allantoïschen Flüssigkeit der Kuh ebenfalls den unmittelbaren Erzeugnissen des thierischen Organismus angehört. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwickelung von Stickgas und Kohlensäuregas aufgelöst, die Auflösung enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff, Parabansäure, Ammoniak, und wird abgedampft und mit Ammoniak übersättigt purpurroth. Man benutzt diese letztere charakteristische Erscheinung als Erkennungsmittel der Gegenwart der Harnsäure in thierischen Concretionen, und verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen: Eine kleine Menge, z. B. $\frac{1}{10}$ Gran von dem Stoffe, der untersucht werden soll, wird auf einen kleinen Glasstreifen oder auf Platinblech gelegt, und ein Tropfen Salpetersäure darauf geträufelt, worauf die Stelle über der Lampenflamme erwärmt wird. Die Harnsäure löst sich mit Brausen auf, worauf der Tropfen bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet wird, so dass er nicht verbrennt, und einige Augenblicke der Hitze ausgesetzt bleibt, wodurch er schön roth wird. Ist der Gehalt von Harnsäure in der Probe gering, so wird die Probe manchmal in der Wärme schwarz, ohne roth zu werden. Dann muss die Probe noch einmal gemacht werden, und sobald die Lösung in Salpetersäure beinahe trocken ist, wird sie aus dem Feuer genommen und hingestellt, um bei der Abkühlung vollkommen einzutrocknen, worauf das Glas umgekehrt über ein wenig erhitzten kaustischen Ammoniaks gehalten wird: sobald die ammoniakalischen Dämpfe den eingetrockneten Tropfen erreichen, wird dieser schön roth. Dasselbe zeigt sich auch, jedoch minder schön, wenn der getrocknete Fleck mit etwas schwachem Ammoniak erweicht wird. — Der trockenen Destillation unterworfen, liefert die Harnsäure: Harnstoff, Cyansäure, Cyanürsäure, Blausäure, kohlensaures Ammoniak, und im Rückstande eine, an Stickstoff reiche, braune kohlige Materie.

b. Der Harnstoff, Urea, welcher, wie eben erwähnt, unter den Entmischungsproducten der Harnsäure auftritt, findet sich fertig gebildet im Harn der Thiere und Menschen, und macht seinen wesentlichen Bestandtheil aus; nach den Untersuchungen von *Cap* und *Henry* soll er sich im Harn der Carnivoren mit Milchsäure, im Harn der Herbivoren mit Hippursäure (§ 12), und bei den Vögeln und Reptilien mit Harnsäure verbunden, vorfinden. Auch im Blute, im Schweisse, in hydropischen Flüssigkeiten wird er vorgefunden; jedoch nur bei verminderter Harnabsonderung in Folge von Nierendegeneration. Im isolirten Zustande bildet er farblose, prismatische Krystalle von kühlendem Geschmack, aber ohne Geruch, seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $N^4C^2H^8O^2$; er ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, die wässerige Lösung ist neutral, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen reizend bitterlichen Geschmack, wird in verdünntem Zustande sowohl durch Kochen, als auch bei längerem Aufbewahren unter Vermittelung von 4 MG. Wasserbestandtheilen allmälig in 2 MG. kohlensaures Ammoniumoxyd zerlegt, nämlich $N^4C^2H^8O^2 + 4\,H^2O = 2\,(N^2H^8O, CO^2)$. Diess ist die Ursache, warum der Harn sowohl beim Kochen, als auch durch Fäulniss so viel kohlensaures Ammoniak erzeugt, dass man daraus eine fabrikmässige Bereitung von Salmiak gegründet hat. Eine ähnliche Zerlegung findet statt beim Schmelzen mit Aetzalkalien, und bei Behandlnng mit concentrirter Schwefelsäure. Salpeterige Säure zerlegt den Harnstoff augenblicklich in Stickgas und Kohlensäuregas, dagegen verbindet er sich mit der Salpetersäure ohne alle Zersetzung zu einem salzartigen krystallisirenden Körper, welcher sogar durch Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird. Eine ähnliche Verbindung geht der Harnstoff mit der Kleesäure ein. Bis $+ 120^0$ erhitzt, schmilzt der Harnstoff ohne Zersetzung zu erleiden, weiter erhitzt zerfällt er in Ammoniak und Cyanursäure, dieselbe Säure, welche sich auch bei der trockenen Destillation der Harnsäure bildet, früher Brenzharnsäure genannt wurde, und deren Elemente in so inniger Vereinigung sich befinden, dass sie in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure aufgelöst werden kann, ohne Veränderung zu erleiden. Wird die Erhitzung im Destillationsapparat noch weiter getrieben, so vorwandelt sich die Cyanursäure, welche an und für sich ein weisses Pulver darstellt, ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine klare flüchtige Flüssigkeit, und sammelt sich als solche in der Vorlage, wenn man diese unter 0^0 erkaltet erhält. Diese Flüssigkeit ist, wie die berühmten Entdecker dieser merkwürdigen Vorgänge kennen gelehrt haben, Cyansäurehydrat ($Cy^2O + H^2O$), ausserordentlich verschieden in seinen physischen und chemischen Eigenschaften von der Cyanursäure, woraus es entstanden. Ueber 0^0 erwärmt, verwandelt sich nämlich das Cyansäurehydrat plötzlich unter explosionartigem Aufkochen in eine weisse, feste, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche Masse, abermals, ohne dass etwas weder weggeht noch zutritt. Diese Masse ist ein ganz indifferenter Körper ohne alle saure und basische Eigenschaften; sie ist früher unlösliche Cyanursäure, später Cyamelid genannt worden. So wie der Harnstoff in Cyansäure, Wasser und Ammoniak zerlegt werden kann, eben so kann er auch daraus zusammengesetzt werden. Behandelt man cyansaures Silberoxyd mit Salmiaklösung, so entsteht Chlorsilber, und die Flüssigkeit enthält cyansaures Ammoniumoxyd gelöst, wie sich aus dem Verhalten derselben zu Reagentien unzweifelhaft ergiebt. Lässt man sie aber verdunsten, so erhält man nicht dieses Salz, sondern krystallisirten Harnstoff; Harnstoff und cyansaures Ammoniumoxyd bieten demnach eins der merkwürdigten und schlagendsten Beispiele von Metamerie, d. h. von gleichartiger procentischer

Zusammensetzung, verbunden mit möglicher Umwandelbarkeit der einen isomeren Verbindung in die andere.

Man hat den Harnstoff neuerdings als ein harntreibendes Mittel empfohlen und verordnet. Um ihn darzustellen, wird der Harn bei sehr gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet, und erkaltet mit 1½ Theilen seines Gewichts Salpetersäure von 1,42, aus welcher man durch Kochen alle salpeterige Säure sorgfältig entfernt hat, vermischt. Man kühlt das Gemenge ab und findet es nach einiger Zeit in einem dicken Brei von schuppigen Krystallen verwandelt, welche man auf einen Filter bringt, mit kaltem Wasser answäscht und auspresst. Der salpetersaure Harnstoff wird nun in siedendem Wasser gelöst, dazu so lange mit Wasser abgeriebenen kohlensauren Baryt zugesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist, endlich das Ganze im Wasserbade zur Trockene verdunstet. Das trockene Gemenge wird kalt mit Weingeist von 80 Proc. digerirt, d e Flüssigkeit filtrirt und durch Concentration der Harnstoff daraus krystallinisch abgeschieden. Sollte derselbe auch nicht vollkommen farblos erscheinen, so kann man ihn durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen reinigen.

Leichter als diese eben mitgetheilte Gewinnungsweise des natürlichen Harnstoffs ist die Gewinnung desselben auf künstlichem Wege, wozu *Liebig* eine sehr zweckmässige Vorschrift gegeben, die wir hier mittheilen wollen:

28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. Braunstein, beide aufs feinste gepulvert, gemengt und das Gemenge auf einem Eisenbleche (nicht in einem Tiegel) über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wobei es sich entzündet und allmälig verglimmt. Durch häufiges Umrühren hindert man das Zusammenbacken, und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt und diese Flüssigkeit mit 20½ Theilen trockenem schwefelsauren Ammoniak vermischt. Es ist zweckmässig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Gemisch erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Lösung zu mischen. Es entsteht gewönlich sogleich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, von dem man die Flüssigkeit durch Abgiessen trennt, sie wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Orte, mit der Vorsicht, das Sieden zu vermeiden, abgedampft, wo sich fortwährend Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von dem man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgiesst. Die letztere wird nun ganz zur Trockene gebracht, und mit kochendem Weingeist von 80 — 90 pCt. behandelt, welcher den Harnstoff löst, der beim Verdunsten und Erkalten auskrystallisirt, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von 1 Pfunde Blutlaugensalz, nahe an 4 Unzen vollkommen farblosen und schön krystallisirten Harnstoff. — Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leicht lösliches cyansaures Kali, was sich im kalten Wasser ohne Zersetung löst; das Erwärmen mit Wasser muss vermieden werden, indem es in diesem Falle bekanntlich in Ammoniak und doppelt-kohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, welches sich bei gelindem Erwärmen in Harnstoff verwandelt.

Es ereignet sich zuweilen, dass die Lösung des Harnstoffs gelb gefärbt ist von Eisencyanidammonium oder -Kalium, das sich in Weingeist auflöst und die Krystalle des Harnstoffs gelb färbt; man scheidet es leicht davon durch Zusatz von

etwas Eisenvitriollösung; nach der Trennung des gebildeten Berlinerblau's, setzt man der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak zu, wodurch das überschüssig zugesetzte Eisensalz zerlegt und die Flüssigkeit farblos wird,

c. Die Cyansäure, Acidum cyanicum, welche im Vorhergehenden als Entmischungsprodukt der Harnsäure und des Harnstoffs erwähnt worden ist, bildet sich ausserdem, wenn Cyangas über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird: es wird die Kohlensäure ausgetrieben und man erhält endlich ein trockenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali, woraus sich nachher durch kochenden Alkohol die letztere Verbindung ausziehen und krystallisirt erhalten lässt. Versucht man aber die Cyansäure aus dieser oder irgend einer andern salzartigen Verbindung durch eine stärkere Säure auszuscheiden, so zerfällt sie alsbald unter Mitwirkung von 4 MG. Wasserbestandtheilen in doppelt-kohlensaures Ammoniumoxyd, nämlich $N^2C^2O + 4H^2O = N^2H^8O + 2CO^2$. Ihre eben so geringe Beständigkeit im höchst concentrirten Zustande ist schon im Vorhergehenden erwähnt worden. Das cyansaure Silberoxyd, welches durch Fällung eines aufgelösten Silbersalzes mittelst cyansauren Kali's gewonnen wird, und an und für sich in Wasser unlöslich ist, steht in einer merkwürdigen Beziehung zum sogenannten *Brugnatelli*'schen Knallsilber (S. 185 Anm.). Beide in ihren Eigenschaften so unähnliche Körper besitzen nämlich ganz genau dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung, und werden auch gewöhnlich durch dieselbe Formel dargestellt, nämlich $AgO + N^2C^2O$. Indess ist es doch höchst wahrscheinlich, dass im Knallsilber das Silber nicht als Oxyd, sondern als Metall enthalten, dass aller Sauerstoff mit den übrigen nicht metallischen Elementen zu einem ternären Oxygenoid verbunden sind, und dem Knallsilber also die Formel $Ag + N^2C^2O^2$ und die Benennung Oxycyansilber zukomme. *Liebig* betrachtet neuerdings die Knallsäure als eine zweibasische Säure, das Knallsilber also als entsprechend der Formel $Cy^4O^2 + 2AgO$ zusammengesetzt, während das cyansaure Silberoxyd $Cy^2O + AgO$ wäre.

DATURIUM.

Synonyme. Daturium, Stramoniinum. *Daturine* ou *Stramonine.* Daturin, Stramonin.

§ 275 *Bereitung und Eigenschaften.* Das Daturin ist ein in Datura Stramonium, besonders in den Saamen, enthaltenes organisches Alkali. Am leichtesten wird es aus den Saamen erhalten, indem man diese einer ganz ähnlichen Behandlung mit Alkohol unterwirft, wie für das Aconitin (S. 80) angegeben worden ist. Nach Abdestillation des Alkohols schwimmt auf der Flüssigkeit ein Oel, welches man abnimmt, worauf man sie mit kohlensaurem Kali in Ueberschuss versetzt, welches das Daturin in Flocken ausscheidet, die man zwischen Löschpapier presst, indem man dieses so oft wechselt als sich darin noch Flüssigkeit einsaugt. Nach dem Pressen wird es getrocknet, entweder in wasserfreiem Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, filtrirt, mit einem gleichen Gewicht Alkohols vermischt und mit Thierkohle behandelt, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Hierauf wird der Alkohol wieder verdunstet, und aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Daturin durch überschüssig zuzusetzendes kohlensaures Kali das Daturin ausgeschieden, Der Nie-

derschlag wird wohl ausgepresst, getrocknet, in der 4—5fachen Menge wasserfreien Alkohols aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit Wasser bis zur anfangenden Trübung zersetzt, und hierauf in einem offenen Gefässe bei gelinder Wärme verdunstet. Im reinen isolirten Zustande erscheint das Daturin in geruchlosen, weissen, glänzenden, büschelförmig vereinigten, nadelförmigen Krystallen, welche bei vorsichtiger Erhitzung sich unzersetzt sublimiren lassen; es besitzt einen bitterlich-scharfen, tabackähnlichen Geschmack, erfordert 280 Theile kaltes, 72 Theile kochendes Wasser, 3 Weingeist und 21 Aether zur Auflösung. Die wässerige Auflösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallustinktur und Goldlösung weiss, durch Platinlösung nicht gefällt. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nicht gefärbt, verdünnte Säuren werden davon vollkommen neutralisirt und liefern leicht krystallisirbare Salze, welche, wie das reine Daturin selbst, giftig sind, und aufs Auge gebracht eine lang anhaltende Erweiterung der Pupille bewirken.

DELPHINIUM.

[*Synonyme.* Delphinum, Delphium, Delphina, Delphia. *Delphinine.* Delphinin.

§ 276. *Vorkommen und Bereitung.* Das Delphinin ist eine von *Lassaigne* und *Feneulle* in den Saamen von Delphinium Staphisagria entdeckte Pflanzenbase, welche am zweckmässigsten nach folgendem von *Couërbe* angegebenen Verfahren abgeschieden wird. Grauer oder höchstens schwach kastanienbrauner Saamen wird zerstossen, mit kochendem Alkohol von 0,843 erschöpft, der weingeistige Auszug destillirt und das zurückbleibende schwärzlichrothe, fettartige, sehr scharfe Extract mit schwefelsaurem Wasser so oft ausgekocht, bis dieses sich nicht mehr merklich färbt oder besser, bis durch Alkali kein Niederschlag mehr verursacht wird. Aus dem so erhaltenen Auszuge wird das Delphinin mit Kali oder Ammoniak im unreinen Zustande niedergeschlagen, darauf in Alkohol gelöst, durch Thierkohle filtrirt und abgedampft, wodurch man das Delphinin frei von allen unorganischen Substanzen erhält. Will man es chemisch rein darstellen, so löst man es nochmals in schwefelsaurem Wasser auf, filtrirt die hinreichend mit Wasser verdünnte Auflösung, und setzt so lange verdünnte Salpetersäure hinzu, bis dadurch kein Niederschlag, der aus einer rothgelben oft ganz schwarzen Materie besteht, mehr dadurch bewirkt wird. Man lässt jetzt das Ganze 24 Stunden in Ruhe, wo sich dann die harzige Materie absetzt, decantirt die Flüssigkeit, und zersetzt sie mit Kali, das mit vielen Wasser verdünnt ist. Den Niederschlag wäscht man wiederholt mit Wasser, löst ihn in Alkohol, filtrirt und destillirt den Alkohol ab; im Rückstande bleibt eine schwach gelbliche, sehr alkalische Materie von harzartigem Ansehen, die man mit Aether behandelt, welcher das Delphinin auflöst und eine scharfe Materie zurücklässt, die *Couërbe* Staphisagrin nennt. Das Delphinin wird durch Verdampfen des Aethers rein erhalten.

Eigenschaften. Das Delphinin ist fest, schwach bernsteingelb, durch Zerreiben fast weiss werdend, unkrystallisirbar, von unerträglichem

scharfen Geschmack, schmilzt bei 120°C, es zersetzt sich bei höherer Temperatur mit Hinterlassung vieler Kohle. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht in Aether und noch mehr in Alkohol löslich. In verdünnten Säuren löst es sich ohne Veränderung auf, von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt, und von concentrirter Salpetersäure in eine bittere harzartige Materie verwandelt.

EMETINUM.

Synonyme. Emetina, Emetium. *Emétine* Emetin.

§ 277. *Bereitung und Eigenschaften.* Mit diesem Namen wird das mit alkalischen Eigenschaften begabte Brechen erregende Princip der Ipecacuanhawurzel bezeichnet. Man bereitet es folgendermaassen: Man lässt 4 Unzen gepulverte Ipecacuanha in 24 Unzen Wasser, wozu etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, digeriren, filtrirt, setzt dann 2 Unzen gebrannte Magnesia zu, und lässt den Niederschlag trocknen. Dieser wird wieder mit siedendem Alkohol behandelt, der Auszug filtrirt und zur Trockene verdampft. Man reiniget es noch vollkommener durch Auflösen in wenig angesäuertem Wasser, Vermischen mit Kohle, Filtriren, Concentriren und Fällen mit Ammoniak.

Im reinsten Zustande stellt das Emetin ein weisses Pulver dar, welches schon in gelinder Wärme zu einer harzartigen Masse zusammenbackt; es ist luftbeständig, geruchlos und fast geschmacklos, wirkt schon zu $\frac{1}{16}$ Gran stark Brechen erregend. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; die wässerige Auflösung reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren. Die Salze schmecken sehr bitter und scharf, sind unkrystallisirbar, leicht löslich und fällbar durch Galläpfelaufguss.

FERRUM.

Fe = 339,21.

Synonyme. Mars, Chalybs. *Fer.* Eisen.

§ 278. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Eisen gehört zur Abtheilung der leicht oxydabeln Schwermetalle und kommt in der Natur sehr selten gediegen, sehr häufig aber unter sehr mannigfaltigen Formen vererzt vor. Die häufigsten Eisenerze sind Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, von denen indess nur die ersteren zur Eisengewinnung verwandt werden können, da das Schwefeleisen (Schwefelkies) ein zu kostbares und dabei wenig taugliches Product liefern würde. Die wichtigsten Eisenerze, welche verschmolzen werden, sind: Magneteisenstein (Eisenoxydoxydul), Rotheisenstein (Eisenoxyd), Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul), Thoneisenstein, (ein Gemeng aus kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Thon), Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat), Bohnerz (wasserhaltiges kieselsaures Eisenoxydul), Raseneisenstein (Eisenoxydhydrat mit phosphorsaurem Eisenoxydoxydul und organischen Ueberresten gemengt). — Diese Erze werden geröstet, gepocht, mit Kohle und einem das Schmelzen der Erze befördernden Zuschlag von Kalk,

Thon u. s. w., in Hohöfen geschichtet und vor dem Gebläse eingeschmolzen. Die Eisenoxyde werden dadurch desoxydirt, das reducirte Eisen nimmt aus der glühenden Kohle Kohlenstoff auf, bildet damit eine neue schmelzbare Verbindung, welche auf die vorhandenen erdigen Oxyde desoxydirend wirkt, sich mit dem metallischen Radicale dieser Oxyde verbindet, und in dieser Verbindung als eine leicht schmelzbare Masse, Roh- oder Gusseisen genannt, auf den Grund des Ofens abfliesst. Das sich hier ansammelnde flüssige Roheisen wird von Zeit zu Zeit abgelassen oder ausgeschöpft, wo es denn ziemlich schnell zu einer spröden Metallmasse von mehr oder weniger weisser Farbe erstarrt. Das so gewonnene Roheisen wird hierauf durch eine partielle Oxydation, die man das Frischen nennt, von dem Kohlenstoff und den genannten Erdmetallen grösstentheils befreit, und so in Frischeisen verwandelt, welches durch fortgesetztes Glühen und wiederholtes Hämmern vollends gereinigt, dehnbar gemacht und dabei zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen ausgeschmiedet wird. Dieses so behandelte Eisen, welches nun den Namen Stabeisen oder Schmiedeeisen führt, enthält nur noch etwa $\frac{1}{4}$ Proc. Kohlenstoff nebst Spuren von Kiesel und Phosphor. Roheisen enthält $2\frac{1}{2}$ bis 5 Proc. Kohlenstoff, $\frac{1}{4}$ bis 3 Proc. Kiesel, $\frac{1}{8}$ bis 1 Proc. Phosphor, Spuren bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Mangan. Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen dem des Roheisens und des Schmiedeeisens mitten inne steht. Im Roheisen findet sich der Kohlenstoff entweder chemisch gebunden (weisses Roheisen, Spiegeleisen) oder zum Theil im Zustande von Graphit mechanisch eingemengt (graues Roheisen).

§ 279. *Eigenschaften.* Die äusseren in die Sinne fallenden Eigenschaften des Eisens sind hinreichend bekannt; das spec. Gewicht des Stabeisens ist im Durchschnitte 7,6, sein Schmelzpunkt ungefähr bei 1500°C, vor dem Schmelzen wird es weich, und lässt sich in diesem Zustande zusammenschweissen. Es wird vom Magnet angezogen, und kann selbst magnetisch werden. In trockner Luft erleidet blankes Eisen keine Veränderung, in feuchter oxydirt es sich langsam, und seine Oberfläche bedeckt sich mit einem gelben Ueberzuge von ammoniakhaltigem Eisenoxydhydrat (Rost). Das beste Mittel, um dieses Rosten zu verhindern, besteht darin, dass man es in eine Auflösung von 1 Theile Aetzkali in 500 Theile Wasser taucht*). In luft- und kohlensäurefreiem Wasser behält das Eisen seinen Metallglanz, in Wasser, welches eine Zeitlang mit der Luft in Berührung gewesen, daher Luft und Kohlensäure eingesogen hat, wird es oxydirt, und als kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst. Dieses geht aber bald durch Aufnahme von noch mehr Sauerstoff aus der Luft zum grössten Theil in unlösliches Eisenoxydhydrat über, und schlägt sich dann als ein rostfarbenes Pulver (Ocher) nieder. Verdünnte Schwefel-, Salz- und Essigsäure lösen das Eisen rasch unter Entwicklung von übelriechendem

*) Das zweckmässigste Mittel, um in pharmaceutischen Laboratorien blank gescheuerte eiserne Kessel, während der Zeit, wo sie nicht gebraucht werden, vor dem Roste zu schützen, ist ein Brei aus gerösteter Stärke und Kalilauge, womit man den Kessel mittelst eines Pinsels überstreicht (*Runge*).

Wasserstoffgas, wegen des Phosphor-, Schwefel- und Kohlenstoffgehaltes des Eisens auf; die Auflösung ist geruchlos, schmeckt herb metallisch, röthet Lackmuspapier, ist schwach grünlichblau gefärbt und enthält das Eisen als Oxydul oder als Chlorür aufgelöst, so lange sie sich mit überschüssigem Eisen in Berührung befindet, und eine Auflösung von Kaliumeisencyanür (Kali borussicum) bringt darin einen weissen, beim Zutritte der Luft schnell ins Blaue übergehenden Niederschlag hervor. Bleibt eine Eisenoxydul oder Eisenchlorür haltige Auflösung dem Zutritte der Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff eingesogen, die bläuliche Farbe geht in eine gelblichgrüne über, die Auflösung wird trübe, es sei denn, dass sie freie Säure enthalte, lässt ein basisches Eisenoxydsalz fallen, und wird nun durch Kaliumeisencyanür blau gefällt; sie enthält jetzt sowohl Eisenoxydul als auch Eisenoxyd, oder, wenn Chlorwasserstoffsäure angewandt worden, Eisenchlorür und Eisenchlorid. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen als salpetersaures Eisenoxydul auf, dabei findet keine Gasentwickelung statt, indem das sich erzeugende Stickoxyd von der entstandenen Eisenoxydulverbindung absorbirt wird, wodurch diese sich braun färbt, oder das Eisen oxydirt sich sowohl auf Kosten des Wassers, als auch auf Kosten eines Theils der Säure und zwar unter vollständiger Desoxydation dieser letztern, deren Stickstoff sich im Entbindungsmomente mit dem frei werdenden Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak vereiniget, und die Flüssigkeit enthält nun salpetersaures Eisenoxyd, salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak, erwärmte concentrirte Salpetersäure löst das Eisen als Eisenoxyd auf, unter Entwicklung rother Dämpfe, die Auflösung enthält gleichzeitig salpetersaures Ammoniak. Versetzt man die warm bereitete salpetersaure Eisenauflösung mit einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali, so wird der anfangs entstandene braune Niederschlag bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder aufgelöst, und man erhält eine braunrothe Flüssigkeit, welche ehemals unter dem Namen Tinctura Martis alkalina Stahlii officinell war; durch vieles Wasser und auch beim Erwärmen wird sie zersetzt. Diese Tinktur enthält ausser Eisenoxyd auch Eisenoxydul, dessen Fällung durch das vorhandene Ammoniaksalz verhindert wird. — Bei allen diesen Auflösungen des Eisens bleibt immer ein geringer Rückstand zurück, welcher aus Kohle und Kieselerde besteht und von den Kohlenstoff- und Kieselgehalt des Eisens herrührt.

§ 280. *Eisenverbindungen.* Wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, so geht das Eisen mit Sauerstoff zwei basische Verbindungen ein, in denen der Sauerstoff sich wie 1 : 1½ verhält, nämlich Eisenoxydul (Oxydum ferrosum = FeO) und Eisenoxyd (Oxydum ferricum = Fe^2O^3), welche mit den Sauerstoffverbindungen zwei verschiedene Klassen von Salzen bilden. Das Eisenoxydul ist die stärkere, das Eisenoxyd die schwächere Base, auch zeigt letzteres, wie alle schwachen Basen, einen amphoteren Character, d. h. es kann unter Umständen auch als Säure auftreten, so gegen das Eisenoxydul selbst, mit dem es sich zu Eisenoxydoxydul (Oxydum ferroso-fer-

ricum = $FeO + Fe^2O^3$) verbindet *). Die Eisenoxydulsalze (Sales ferrosi) sind im wasserleeren Zustande weiss, im gewässerten grünlich blau gefärbt, schmecken eigenthümlich süss, hintennach zusammenziehend, sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich, die letzteren werden durch ein Uebermaass von Säure löslich gemacht. Die Eisenoxydullösungen verschlucken Stickoxydgas in grosser Menge und nehmen dadurch eine dunkelbraune oder schwarze Farbe an. Diesen Eisenoxydulsalzen entspricht eine Reihe von Eisenhaloïdsalzen, d. h. von Eisenverbindungen, worin der Sauerstoff des Oxyduls durch eine aequivalente Menge eines Haloids, also 1 Volum Sauerstoff durch 2 Volume des letzteren, ersetzt ist. — Die Eisenoxydsalze (Sales ferrici) sind gelb, weiss oder roth, von herbem zusammenziehenden, wenig süssen Geschmack. Einige sind in Wasser löslich, andere nicht, die letzteren werden durch freie Salzsäure gelöst; die möglichst neutralen Auflösungen werden im stark verdünnten Zustande beim Erwärmen zersetzt unter Abscheidung eines basischen Salzes. — Den Eisenoxydsalzen entspricht eineReihe von Eisenhaloidsalzen, in denen die 3 Volume Sauerstoff durch 6 Volume des Haloids ersetzt sind.

Nachstehende Reagentien bringen in beiderartigen Eisenauflösungen die neben bemerkten Veränderungen hervor, wodurch die Gegenwart des Eisens als Oxydul oder Oxyd in einer Flüssigkeit leicht erkannt werden kann.

Kaustische und kohlensaure Alkalien erzeugen in einer Auflösung von Eisenoxydul einen weissen (reines oder kohlensaures Eisenoxydulhydrat), schnell in Grau, dann in Grün und endlich in Braun (Eisenoxydhydrat) übergehenden Niederschlag, wobei Sauerstoff aus der Luft absorbirt wird und Kohlensäure entweicht, wenn das Fällungsmittel kohlensaures Alkali war. Enthält die Eisenoxydullösung viel von irgend einem Ammoniaksalze, so entsteht beim Zusatze des Kalis Anfangs kein Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen oder bei längerer Berührung mit der Luft, in dem Maasse als das Eisenoxydul durch Absorption von Sauerstoff in Oxyd übergeht. — In Eisenoxydlösung erfolgt durch kaustisches und kohlensaures Alkali sogleich ein brauner Niederschlag (Eisenoxydhydrat), ausgenommen in den Fällen, wo die

*) Neuere Beobachtungen haben dargethan, dass das Eisen ausser in den obigen Verhältnissen noch mit einer grösseren Menge Sauerstoff sich verbinden kann, wodurch eine der Mangansäure entsprechende Eisensäure (= FeO^3) entsteht. Wenn man Eisenoxyd mit Kalihydrat oder besser mit Salpeter und Kalihydrat einige Zeit lang lebhaft rothglüht, so entsteht eine braune Masse, die beim Behandeln mit Wasser eine prächtig dunkle violettrothe Lösung giebt, welche eisensaures Kali enthält. Eine Lösung desselben Salzes wird erhalten, wenn man durch Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, Chlorgas leitet. — Am schnellsten bereitet man sich nach *H. Trommsdorff* eine Auflösung von eisensaurem Kali auf folgende Weise: Man mengt 2 Drachmen Eisenfeilspähne mit 4 Drachmen trockenem pulverisirten Salpeter, trägt das Gemisch in einen sehr geräumigen, schwach rothglühenden Tiegel, und nimmt denselben, sobald an einem Punkte des Gemisches ein lebhaftes Glühen beginnt, aus dem Feuer, wonach die Reaction sich stürmisch über die ganze Masse verbreitet. Nach Beendigung der Reaction findet sich im Tiegel eine pulverige braunschwarze Masse, welche in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufzubewahren ist und welche mit Wasser eine prächtig rothe Lösung giebt.

die Flüssigkeit neben Eisenoxyd noch eine nicht flüchtige organische Substanz (z. B. Weinsteinsäure) enthält, in solchen Fällen erfolgt keine oder eine unvollständige Fällung.

Kaliumeisencyanür verursacht in Eisenoxydullösung einen weissen (Eisencyanur mit einem Rückhalte des Fällungsmittels) sich schnell durch Absorption von Sauerstoff in Blau (Eisencyanürcyanid mit Eisenoxyd und einem Rückhalte des Fällungsmittels) umändernden Niederschlag — in Eisenoxydlösung erscheint der Niederschlag sogleich dunkelblau (Eisencyanürcyanid).

Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydul einen dunkelblauen Niederschlag (Eisencyanürcyanid), mit Eisenoxyd findet weder Trübung noch Blaufärbung statt.

Schwefelwasserstoff übt in aufgelösten Eisenoxydulsalzen keine Veränderung aus, es sei denn dass die Säure des Salzes, eine schwache Pflanzensäure, z. B. Essigsäure ist, in welchem Falle das Eisen theilweise als Eisensulfür niedergeschlagen wird. — Eisenoxydhaltige Flüssigkeiten werden davon weiss getrübt, die Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, wobei gleichzeitig das Oxyd zu Oxydul reducirt wird.

Schwefelammonium bringt in beiden Eisenauflösungen unter allen Verhältnissen eine schwarze Fällung (Schwefeleisen) hervor, oder nur eine dunkelgrüne Färbung, wenn die Menge des vorhandenen Eisens sehr gering ist.

Essigsaures Alkali bringt in Eisenoxydullösung keine bemerkbare Veränderung hervor, in Eisenoxydlösung dagegen eine mehr oder weniger dunkele Röthung durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd. Erhitzt man die letztere Mischung zum Sieden, so fällt alles Eisenoxyd als basisches Eisenoxydsalz nieder und die Flüssigkeit wird farblos.

Bemerkenswerth ist ausserdem noch die Reaction, welche Eisenoxydsalze in Aufgüssen von gerbstoffhaltigen adstringirenden Pflanzensubstanzen hervorbringen, und worauf sich auch die Anwendung von Gallustinktur zur Erkennung von Eisen in neutralen Flüssigkeiten gründet (Th. II. Reag.). Die erwähnten Pflanzenaufgüsse werden nämlich durch Eisenoxydsalze, je nach der Concentration des einen oder des andern Mittels, entweder bläulich-violett bis dunkelblau-schwarz, oder hellgrün bis dunkelgrün gefärbt, weswegen man auch in dieser Beziehung eisenbläuenden und eisengrünenden Gerbestoff unterscheidet. Auf Eisenoxydullösungen wirken die genannten Substanzen nur in sofern ein, als erstere selten ganz frei von Oxyd sind, und auch der Zutritt der Luft sich nicht vollkommen absperren lässt.

Auf trockenem Wege mittelst des Löthroths werden die Eisenverbindungen ohne Unterschied durch folgendes Verhalten erkannt. Sie ertheilen, wenn sie mit Borax in der äussern Flamme geschmolzen werden, der Boraxperle eine dunkelrothe Farbe, die beim Erkalten heller wird; beim Erhitzen in der innern Flamme färben sie die Perle grün, beim Erkalten verschwindet diese Färbung gänzlich.

§ 281. *Eisenpulver* (Ferrum pulveratum). Das metallische Eisen wird in fein gepulvertem Zustande auch unmittelbar als Arzneimittel angewandt. Zu diesem Behufe eignet sich das Stab- und Schmiede-

eisen am besten, da es die wenigsten fremden Bestandtheile enthält, nämlich etwa $\frac{1}{4}$ Proc. Kohlenstoff und Spuren von Kiesel und Phosphor. Durch Feilen und Stossen in einem eisernen Mörser und Beuteln wird es zum feinsten Pulver gebracht und vor dem Zutritte der feuchten Luft geschützt aufbewahrt. — Es ist ein feines eisenschwarzes, metallisch-glänzendes Pulver, welches von Säuren und sauren Salzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas leicht aufgelöst wird.

Man erkennt das Eisenpulver leicht an der Schwere und dem übrigen äusseren Ansehen.

Die Tauglichkeit desselben zum arzneilichen Gebrauche wird bedingt:

a. durch eine der obigen Beschreibung enstsprechende äussere Beschaffenheit;

b. durch fast vollständige Auflöslichkeit in Salzsäure;

c durch Indifferenz der salzsauren Lösung gegen Schwefelwasserstoff und eine blanke Messerklinge — eine dunkle Trübung durch ersteres Reagens und ein rother Ueberzug der letzteren würde einen Kupfergehalt verrathen;

d. durch Ungetrübtbleiben der Flüssigkeit, welche man durch Aufkochen der salzsauren Lösung mit einem Zusatz von Salpetersäure, nachherige Fällung mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge und Filtriren erhält, beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas — eine weisse Trübung würde Zink zu erkennen geben, und verräth, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer, eine Verunreinigung des Eisenpulvers mit Messingtheilchen.

FERRUM BROMATUM.

Das Eisen liefert mit Brom zwei Haloidsalze, nämlich:

§ 282. *Eisenbromür* oder Bromeisen im Minimo des Bromgehalts = $FeBr^2$ (Ferrum bromatum viride, s. Brometum ferrosum, fälschlich auch Ferrum oxydulatum hydrobromicum oder Hydrobromas ferrosus genannt). Es wird erhalten, indem man in einem Kölbchen eine beliebige Menge Brom mit der 10fachen Menge Wasser vermengt und dazu unter stesem Umschütteln feine Eisenfeile in kleine Portionen zufügt, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, worauf man filtrirt, das ungelöste Eisen gut aussüst und die Filtrate zur Trockne eindampft. 74,25 Brom nehmen 25,75 Eisen auf; die Auflösung ist schwach grünlich gefärbt, lässt sich mit Weingeist vermischen und zeigt beim Verdunsten unter Luftzutritt ein ähnliches Verhalten wie die Auflösung des Eisenchlorürs.

Man stellt einen Liquor Ferri bromati, welcher Behufs der arzneilichen Anwendung dem trocknen Präparat vorzuziehen ist, folgendermaassen dar: man digerirt eine Mischung aus 3 Theilen Brom und 25 Th. Wasser mit 2 Th. Eisenfeile, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt dann von dem überschüssigen Eisen in ein tarirtes Glas ab, und süsst den Rückstand im Filter mit soviel Wasser aus, als nothwendig ist, damit das Gewicht des ganzen Filtrats 32 Th. betrage; die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit enthält $\frac{1}{8}$ Eisenbromür gelöst.

Man erkennt das Eisenbromür als solches, indem man es in Wasser löst, die Lösung durch tropfenweisen Zusatz von reiner Aetzkaliflüssigkeit zersetzt, die Flüssigkeit hierauf vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abfiltrirt, eindampft, das trockene Salz mit Weingeist aufnimmt, die Lösung abermals eindampft und den Rückstand nun wie in § 376 angegeben, prüft.

§ 283. *Eisenbromid* oder Bromeisen im Maximo des Bromgehalts = Fe^2Br^6 (Ferrum bromatum rubrum, Brometum ferricum, fälschlich auch Ferrum oxydatum hydrobromicum oder Hydrobromas ferricus genannt). Es wird gebildet, wenn zur Auflösung des Vorhergehenden noch ein halbmal soviel Brom zugesetzt wird, als bereits darin enthalten ist. Man erhält eine rothe Flüssigkeit, welche sich mit Weingeist vermischen lässt, und beim Verdunsten eine ähnliche theilweise Zersetzung erleidet, wie die Auflösung des Eisenchlorids; daher ist es zweckmässiger, es in flüssiger Form als Liquor Ferri bromati rubri vorräthig zu halten, zu welchem Behufe man zu 11 Theilen der vorhergehenden Lösung noch 1 Th. Brom zusetzt. Um das Eisenbromid als solches zu erkennen, verfährt man so, wie beim Eisenbromür angegeben.

FERRUM CHLORATUM.

I. Ferrum chloratum viride.

$FeCl^2$ = 781,857.

Synonyme. Ferrum muriaticum oxydulatum Ph. Bor., Chloretum s. Chloruretum ferrosum, Ferrum salitum, Murias ferrosus. *Chlorure ferreux*, *Protochlorure* ou *Prothydrochlorure* ou *Protomuriate de Fer.* Eisenchlorür, salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Eisenoxydul, Chloreisen im Minimo des Chlorgehaltes.

§ 284. *Bereitung.* Man erhält das Eisenchlorür im wasserleeren Zustande, wenn man durch einen mit Eisendrehspänen angefüllten, und bis zum Glühen erhitzten Flintenlauf Chlorwasserstoffgas leitet, oder wenn man ein Gemeng aus 6 Theilen Eisenpulver und 7 Theilen Salmiak in einem Arzneiglase, welches man in einem Tiegel mit Sand umgiebt, bis zum starken Glühen erhitzt. Es entweicht im ersten Falle Wasserstoffgas, im zweiten Ammoniakgas, Stickgas und Wasserstoffgas und es bleibt Eisenchlorür zurück in Gestalt einer aus zarten, weissen, seidenglänzenden Blättchen bestehenden Salzmasse, deren Zusammensetzung den obigen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. — Im wasserhaltigen Zustande wird dieselbe Verbindung erhalten, wenn man Eisen mit einer zur vollständigen Auflösung allen Eisens unzureichenden Menge Salzsäure digerirt, das Gemenge zuletzt erhitzt und heiss filtrirt. Das Eisenchlorür krystallisirt in blasgrünen, graden rhombischen Säulen mit abgestumpften Randkanten, oder auch in rhombischen Oktaëdern. Sie enthalten 4 MG. oder 36,6 Procent Wasser, und zerfliessen sehr leicht an der Luft, daher die preussische Pharmacopöe verordnet, die filtrirte Lösung in einem Porzellangefässe unter Umrühren schnell zur Trockene zu verdunsten.

§ 285. *Eigenschaften.* Das nach Vorschrift der Preussischen Pharmacopöe verdunstete Präparat stellt ein gelblich-grünes Salzpulver dar, welches vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt werden muss, da es sonst Sauerstoff und Feuchtigkeit anzieht und zu einer trüben gelblichen Flüssigkeit zerfliesst. Es ist unlöslich in Aether, in Wasser und wasserhaltigem Weingeiste mit gelblich-grüner Farbe, in wasserleerem Weingeist ohne Färbung löslich, doch ist die Auflösung immer etwas trübe, was von dem Gehalt an Eisenoxyd herrührt, welches während des Abdampfens durch Absorption von Sauerstoff aus der

umgehenden Luft entstanden. Es kann in therapeutischer Beziehung als im Wesentlichen aus Eisenoxydul und Salzsäure bestehend betrachtet werden, und zwar entsprechen 100 Theile desselben gegen 40 Th. Eisenoxydul. Es erleidet alle die Eisenoxydulsalze (§ 280.) und die salzsauren Salze (§ 47.) im Allgemeinen charakterisirenden Zerlegungen, worauf daher bei Abfassung von Arzneiformeln Rücksicht genommen werden muss.

Eine Auflösung von abgedampftem Eisenchlorür in 2 Th. Wasser ist in der preussischen Pharmacopöe unter dem Namen Liquor Ferri muriatici oxydulati officinell. Man kann sie auch durch Digeriren von 2 Th. metallischem Eisen mit einer Mischung aus 6 Th. reiner Salzsäure von 1,12 und 4 Th. Wasser in gelinder Wärme und Abfiltriren vom ungelösten Eisen bereiten. — Es ist eine wasserhelle bläulich-grüne Flüssigkeit, ohne Geruch, von zusammenziehendem Geschmack, nahe $\frac{1}{10}$ Eisen im Zustande von Eisenchlorür mit einem geringen Gehalt von Eisenchlorid, besonders nach längerem Aufbewahren, in Auflösung enthaltend; besitzt ein spec. Gew. = 1,25 bis 1,26.

Eine Auflösung von 1 Th. abgedampften Eisenchlorür in 7 Theilen rectificirten Weingeist führt in der preussischen Pharmacopöe den Namen Tinctura Ferri muriatici oxydulati (Alcohol ferratus, Alkohol Muriatis oxyduli Ferri); die Vorschriften der baierschen, hamburger, polnischen und oldenburgischen Pharmacopöen liefern mehr oder weniger concentrirte Präparate.

§ 286. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Eisenchlorür an der Entwickelung von salzsauren Dämpfen beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, und an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Kaliumeisencyanür (vgl. S. 293.) — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der mit nur geringer Trübung erfolgenden Auflösung in Wasser zu einer gelblich grünen Flüssigkeit;

b. aus dem Ausbleiben jeder dunklen Trübung beim Vermischen der durch Zusatz von etwas Salzsäure klar gemachten Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser — das Gegentheil würde Kupfer verrathen; eine weisse Trübung rührt von einem Gehalt an Eisenoxyd her, welches, wie schon erwähnt, sich stets darin vorfindet;

c. aus der vollständigen Fällung der mit etwas Königswasser gekochten Auflösung durch verdünnte Aetzkalilauge, so dass die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit beim Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderung erleidet — eine weisse Trübung verräth Zink;

d. aus der Auflösbarkeit in rectificirtem Weingeiste — ein erheblicher unlöslicher Rückstand giebt beigemischte fremde, in Weingeist unlösliche Salze, z. B. schwefelsaures Eisen, zu erkennen.

II. Ferrum chloratum rubrum.

Fe^2Cl^6 = 2006,366.

Synonyme. Ferrum muriaticum oxydatum Ph. Bor., Chloretum ferricum, Ferrum hyperchloratum s. sesquichloratum. *Chlorure ferrique Muriate de Fer suroxydé* ou *au maximum.* Eisenchlorid, salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Eisenoxyd, Chloreisen im Maximum des Chlorgehalts.

§ 287. *Bereitung. a.* Man erhält das Eisenchlorid wasserleer, wenn man mehr weite als hohe Arzneigläser bis zu $\frac{1}{5}$ mit einer inni-

gen Mischung aus gleichen Theilen trockenem Kochsalz und trockenem schwefelsauren Eisenoxyd, welche man mit etwas Wasser zu einer feuchten Masse angerührt hat, anfüllt, diese auf einer Eisenplatte über einer halbzollhohen Sandschicht mit Sand bis zum Niveau der Füllung umgiebt, sie mit einem lose aufgesetzten Kreidestöpsel verschliesst, und durch untergesetztes Feuer allmälig bis zum Glühen erhitzt. Durch Wechselzersetzung entsteht schwefelsaures Natron und Eisenchlorid, welches aufsublimirt, und sich im obern Theile der Gefässe als eine dichte braune Masse, oder als braune halbmetallisch glänzende irisirende Tafeln oder Blättchen (Flores martis) ablagert, deren Zusammensetzung den obigen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht.

b. Im wasserhaltigen krystallisirten Zustande gewinnt man dasselbe Präparat, wenn man durch eine warme concentrirte Lösung von Eisenchlorür so lange Chlorgas leitet, als dieses davon absorbirt wird, oder soviel als sich aus einer solchen Menge Salzsäure durch Braunstein entwickeln lässt, welche der zur Darstellung der Eisenchlorürlösung verwandten Menge gleich kommt oder etwas darüber.

c. Man kann auch folgendermaassen verfahren: man bringt 6 Th. officinelle Salzsäure mit einem Ueberschuss von Eisen, am besten Nägel oder Drehspäne, in Berührung, und sobald auch bei Anwendung von äusserer Wärme keine Einwirkung mehr stattfindet, wird die Flüssigkeit abfiltrirt, das rückständige Eisen mit etwas Wasser ausgesüsst und die gesammten Filtrate endlich bis zur breiigen Consistenz verdunstet. Hierzu setzt man nun 3 Theile von derselben Salzsäure zu, und erhitzt die Mischung in einer Porzellanschaale in einem Sandbade bis zum Sieden oder bis etwas hineingetröpfelte Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt wird. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, nimmt man die Schaale aus dem Sandbade heraus und setzt in kleinen Portionen so lange Salpetersäure zu, als noch eine Entwicklung von salpetriger Säure bemerkbar wird. Wenn diess nicht mehr stattfindet, ist die Operation vollendet und die anfangs schwarzbraune Flüssigkeit ist in eine rothgelbe verwandelt. — Bei dieser Operation zersetzen sich die Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure in salpetrige Säure, welche in Gestalt eines rothen Dampfes entweicht, und in Chlor, welches von dem Eisenchlorür absorbirt wird und dasselbe in Chlorid verwandelt. Ist die Lösung nicht hinreichend concentrirt und nicht heiss genug, so wird die salpetrige Säure, in dem Maasse, als sie entsteht, von einem Theil des noch unzersetzt vorhandenen Eisenchlorürs zu Stickstoffoxyd reducirt und dieses letztere geht nun mit noch unzersetzt vorhandenem Eisenchlorür eine Verbindung ein, welche die dunkelschwarzbraune Färbung veranlasst. Diese letztere Verbindung kann in einer bis zu einem gewissen Grade verdünnten und wenig erwärmten Lösung gleichzeitig mit Salpetersäure und Salzsäure existiren, zersetzt sich aber, sobald die Concentration einen gewissen Punkt erreicht hat, plötzlich und stürmisch unter Entwicklung von Stickgas, was sehr leicht ein Uebersteigen zur Folge hat, wenn das Gefäss nicht sehr geräumig und kaltes Wasser zur Hand ist, welches man hineingiesst, um die Mischung abzukühlen.

Die auf die eine oder die andere Art gewonnene sehr concentrirte dunkelbraunrothe Flüssigkeit erstarrt beim nachherigen Erkaltenlassen zu einer aus schön morgenrothen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Masse, welche gegen 22 Procent Wasser enthält ($Fe^2Cl^6 + 5 H^2O$). Bei längerem Aufbewahren wird diese anfangs feuchte Masse trocken und verwandelt sich endlich in eine feste, rothgelbe, strahlig-krystallinische Masse durch Aufnahme von noch mehr Wasser auf Kosten der anhängenden Mutterlauge ($= Fe^2Cl^6 + 12 H^2O$). Nicht selten werden durch die hierbei stattfindende Ausdehnung die Gefässe zersprengt.

§ 288. *Eigenschaften.* Das wasserleere Eisenchlorid, wie man es durch Sublimation gewinnt, enthält in 100 Theilen 33,81 Eisen und 66,19 Chlor; die rothen Krystalle enthalten 21,9, die gelben 40,22 Procent Wasser. Alle drei Präparate ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit (Oleum Martis). Auch in Weingeist und Aether ist es löslich. Aus dem wasserhaltigen Präparate nimmt Aether wasserleeres Chlorid unter Abscheidung von Wasser auf, und schüttelt man eine wässrige Auflösung von Eisenchlorid mit Aether, so entzieht dieser derselben ein Theil des Eisenchlorids und schwimmt gelb gefärbt über der wässrigen Flüssigkeit; am Sonnenlichte entfärbt sich die ätherische Lösung und alles Eisen scheidet sich im Zustande von Chlorür ab. Wird die wässrige Lösung von Eisenchlorid stark eingedampft, so entweicht Salzsäure und es scheidet sich ein oxydhaltiges Chlorid ab; wird der trockne Rückstand noch stärker erhitzt, so sublimirt Eisenchlorid, und Eisenoxyd mit einem Rückhalt von Chlorid bleibt zurück. Wenn eine concentrirte wässrige Eisenchloridlösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat digerirt wird, so wird letzteres in bedeutender Menge (nach *Phillips* $4 Fe^2O^3$ auf Fe^2Cl^6) zu einer undurchsichtigen dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, welche weder durch Verdünnung, noch durch Kochen, wohl aber durch Salze, die man darin auflöst, und sogar selbst durch wenige Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure gefällt wird.

§ 289. *Eisenchloridlösung.* Das starre Eisenchlorid ist in wenigen Pharmacopöen aufgenommen, häufiger die concentrirte Lösung (Liquor Ferri muriatici oxydati Ph. Bor., Liquor Ferri muriatici Ph. Hamb., Liquor Subbichloreti Ferri, Liquor stipticus Loofii), welche man am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet. Man übergiesst in einem lang- und enghalsigen Kolben 1 Theil höchst fein gepulvertes krystallinisches natürliches Eisenoxyd (Eisenglanz, Glaskopf, Blutstein, Lapis Haematitis) mit 6 Theilen Salzsäure von 1,12 lässt das Gemisch eine Zeitlang in gelinder Wärme digeriren, erhitzt dann allmälig bis zum Kochen, und erhält es darin bis zur vollständigen Auflösung des Oxyds. Man giesst die klare Auflösung in eine tarirte Porzellanschaale und lässt im Sandbade verdunsten, bis nur noch ungefähr 4 Theile übrig sind. Oder man übergiesst einen Theil reine Eisenfeile mit 6 Theilen reiner Salzsäure von 1,12, lässt beide Substanzen an einem freien Orte 24 Stunden lang in wechselseitiger Berührung, setzt dann das Gefäss in marmen Sand, filtrirt durch Fliesspapier, lässt bis auf 5 Theile verdunsten, und leitet nun in diese Flüssigkeit das sich aus 6 Theilen concentrirter roher Salzsäure und 2 Theilen Braunstein ent-

wickelnde Chlor, oder man leitet überhaupt so lange Chlorgas ein, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen in einer sehr verdünnten Auflösung von Kaliumeisencyanid keine blaue Färbung mehr hervorbringt, was den Beweis giebt, dass alles Chlorür in Chlorid umgewandelt ist.

Bei Anwendung von Salpetersäure nach der in § 287 beschriebenen Weise erhält man leicht eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit, es sei denn, dass man das Chlorid auskrystallisiren und die Krystalle an der Luft zerfliessen lässt. — Soll jedoch die Eisenchloridlösung zu irgend einer technischen Anwendung dienen, so wird sie allerdings am vortheilhaftesten auf diese Art und dann auch mit Anwendung von roher Salzsäure bereitet.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Präparat ist eine syrupdicke, klare, rothbraune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und starkem zusammenziehenden Geschmack, enthält $\frac{1}{6}$ metallisches Eisen im Zustande von Eisenchlorid in Auflösung und besitzt dann ein specif. Gewicht = 1,5.

Die gesetzlich gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Angabe.

b. daraus, dass es nach dem Verdünnen mit vielem Wasser (2—3 Tropfen auf etwa 2 Unzen destillirtes Wasser) durch Kaliumeisencyanür intensiv blau, durch Silberlösung in weissen käsigen Flocken, durch Kaliumeisencyanid und Chlorbaryum aber gar nicht gefällt wird. Eine blaue Fällung durch das dritte Reagens würde Eisenchlorür, eine weisse durch das vierte würde Schwefelsäure *) zu erkennen geben.

c. aus der rein weissen Trübung, welche beim Zumischen von so viel Schwefelwasserstoffwasser, dass der Geruch desselben vorherrscht, entsteht. — Eine mehr oder weniger dunkle Trübung verräth die Gegenwart fremder Metalle; die weisse Trübung wird durch ausgeschiedenen Schwefel aus dem Reagens bedingt.

d. wenn eine mit Wasser verdünnte und mit einem Ueberschuss von Aetzkaliflüssigkeit erhitzte Probe nach dem Abfiltriren eine Flüssigkeit liefert, welche beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser ungetrübt bleibt. — Eine weisse Trübung würde Zink verrathen.

§ 290. *Aetherhaltige Chloreisenlösung.* Wird eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid in starkem Weingeist, (nach der Hamburger und russischen Pharmacopöe 3 Drachmen concentrirte Eisenchloridlösung auf 12 Unzen höchst rectificirtem Weingeist), in weissen schmalen Gläsern der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so verschwindet allmälig die gelbe Farbe, indem in Folge einer unter solchen Verhältnissen zwischen dem Eisenchlorid und einem Theil des Weingeistes stattfindenden Wechselwirkung das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt und Chloräther gebildet wird, wodurch die Mischung einen ätherartigen Geruch erhält und an spec. Gewicht abnimmt. Die beiden genannten Pharmacopöen bezeichnen das neue Product als Tinctura tonico-nervina *Bestuscheffii* s. *de la Motte* oder auch Spiritus mu-

*) Wenn das Präparat mittelst Eisenoxyds dargestellt worden, welches aus schwefelsaurem Eisen durch Glühen gewonnen wurde, so ist es immer Schwefelsäurehaltig, denn die Austreibung der Schwefelsäure gelingt niemals vollständig.

riatico-aethereus martiatus, Aether martialis spirituosus, Tinctura tonico-martialis flava.

Wird concentrirte Eisenchloridlösung mit Aether anhaltend geschüttelt und die Mischung dann in Ruhe gelassen, so trennt sich diese in 2 Theilen, nämlich in eine ätherische oben aufschwimmende und in eine wässrige, die untere Schicht bildende Eisenchloridlösung, welche beide mittelst eines Scheidetrichters leicht von einander getrennt werden können. Die ätherische Lösung wird mit der doppelten Menge höchstrectificirtem Weingeist vermischt und durch Aussetzen am Sonnenlichte mehr oder weniger vollständig gebleicht, was darauf beruht, dass auch hier, wie bei dem vorherigen Präparat, Eisenchlorür und Chloraether gebildet wird. — Das gewonnene Präparat wird in der Preussischen, Hamburger und Schleswig-holsteinischen Pharmacopöe *Spiritus sulfurico-aethereus martiatus* s. *Liquor anodynus martiatus* genannt. In der österreichischen Pharmacopöe führt dieses Präparat, obwohl in etwas abweichenden Verhältnissen bereitet, den Namen Spiritus aetheris ferratus und gilt als synonym mit Tinctura nervino-tonica, Bestuscheffii. Die batavische und belgische Pharmacopöe nennen es Alcohol sulfurico-aethereus Ferri; die baiersche: Aether sulfurico-alcoholicus oxydulato-ferrarius; die französische: Tinctura aetherea alcoholoica de Muriate Ferri s. de Chloreto ferrico; die schwedische: Solutio Muriatis ferrici spirituosa-aetherea.

Mehre der genannten Pharmacopöen (z. B. die badische, hannöversche und französische) lassen das Mittel ganz einfach durch Auflösen von festem Eisenchlorid in Aetherweingeist, wobei die verschiedenen Pharmocopöen allerdings abweichende Verhältnisse beobachten, bereiten und diess ist in der That auch der richtigste Weg, um bei jeder Bereitung das Präparat stets von gleichem Gehalt an Chloreisen zu erhalten, was bei der Bereitung durch Schütteln des flüssigen Eisenchlorids mit Aether zu erreichen nicht möglich ist.

Die ätherhaltige Chloreisenlösung ist eine klare farblose oder schwach goldgelbe *) Flüssigkeit, welche einen angenehmen ätherartigen Geruch besitzt, eisenhaft zusammenziehend schmeckt, Lakmuspapier stark röthet und sich gegen Reagentien überhaupt als eine eisenoxyd- und oxydulhaltige Flüssigkeit verhält, daher auch mit anderweitigen vegetabilischen Tincturen und Auszügen eine mehr oder weniger schwarze Trübung erleidet. Das spec. Gewicht ist natürlicherweise verschieden, je nach dem Aethergehalt und je nach der Dauer der Aufbewahrung. Nach der preuss. Pharmacopöe soll es 0,830 — 0,840, nach der Hamburger 0,840, nach der badischen 0,848 betragen.

---

*) Nach der ursprünglichen Vorschrift soll das entfärbte Präparat im Schatten so lange lose verschlossen stehen gelassen werden, bis es eine schwach goldgelbe Farbe wieder angenommen hat, was in Folge von Sauerstoffabsorption aus der Luft stattfindet. Wenn das entfärbte Präparat in verschlossenen Gefässen im Schatten blaugrün wird, so rührt dies gewöhnlich von einem Salpetersäuregehalt des angewandten Eisenliquors her, indem diese zur Entstehung von Stickoxyd Veranlassung giebt, welches von dem Eisenchlorür absorbirt wird und so die erwähnte Färbung herbeiführt (m. vgl. *Jahn* in d. Ann. d. Ch. XIX 314 und ausserdem die interessante Abhandlung von *Kerner* ibid. XXIX. 68).

FERRUM CYANATUM COERULEUM.

Synonyme. Cyanetum s. Cyanuretum ferroso-ferricum hydratum, Ferrum borussicum s. zooticum s. hydrocyanicum, Ferrum hydrocyanicum oxydulato-oxydatum, Cyanoferras ferricus, Cyanidum Ferri, Borussias s. Prussias s. Hydrocyanas Ferri, Coeruleum berolinense s. parisiense. *Cyanure double de Fer hydraté, Prussiate de Fer, Bleu de Prusse.* Cyaneisen, Eisencyanür-cyanid, blausaures Eisen, reines Berliner- oder Pariserblau.

§ 291. *Bereitung und Eigenschaften.* 35 Theile krystallisirtes Kaliumeisencyanür werden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und in diese Lösung allmälig unter fortdauerndem Umrühren eine Mischung von 30½ Theil concentrirter Eisenchloridlösung mit der zehnfachen Wassermenge eingetragen.

Hierbei entstehen aus 3 MG. Kaliumeisencyanür (= 79,3) und 2 MG. flüssigem Eisenchlorid (= 85,5) 6 MG. Chlorkalium, welche gelöst bleiben, und eine wasserhaltende Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid, nämlich:

Kaliumeisencyanür	flüssiges Eisenchlorid	Chlorkalium	off. Berlinerblau

$$3\,(2\,KaCy^2 + FeCy^2) + 2\,(Fe^2Cl^6 + aq.) = 6\,Ka\,Cl^2 + (2\,Fe^2Cy^6 + 3\,FeCy^2 + aq.).$$

Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers und sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche. Nach dem Ablaufen des Flüssigen wird der Niederschlag in das Gefäss zurückgegeben, von Neuem mit Wasser zerrührt und abermals abgeseiht. Dieses Auswaschen wird mehrmals wiederholt, bis das Aussüsswasser hinreichend rein abfliesst. Das Präparat wird hierauf auf gebrannte Thonplatten ausgebreitet und getrocknet. Es wird gegen 34 Theile betragen.

Wie aus der eben mitgetheilten Formel hervorgeht, besteht das also gewonnene reine Berlinerblau im Wesentlichen aus Eisencyanür und Eisencyanid und ist eine dem Eisenoxydul-oxyd analoge Verbindung; doch enthält es stets, da es stark hygroskopisch ist, eine nicht unbedeutende Menge Wasser, nebst mehr oder weniger unzersetztem Kaliumeisencyanür, welches sich nicht ganz vollständig auswaschen lässt. — Es stellt in fein zerriebenem Zustande ein schön dunkelblaues, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich ist, durch kaustische, kohlensaure und geschwefelte Alkalien aber, so wie durch oxydirtes Quecksilber und dessen Salze zerlegt wird. Concentrirte Salzsäure zerlegt es in Eisenchlorid und Wasserstoff-Eisencyanür. Ungetrocknet mit einer verdünnten Auflösung von Kleesäure zusammengebracht, löst es sich zu einer schönblauen Flüssigkeit auf, welche sehr gut als blaue Dinte dienen kann.

§ 292. *Basisches Berlinerblau.* Wenn man in eine Lösung von Kaliumeisencyanür eine Eisenchlorürlösung (nicht Eisenchlorid) mit der Vorsicht eintröpfelt, dass nicht die ganze Quantität des ersteren zerlegt wird, den entstandenen bläulich-weissen Niederschlag sammelt und auf einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aussetzt, bis er blau wird, so ist hierbei ein Theil des Eisencyanürs durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd und Eisencyanid

übergegangen, und die Zusammensetzung des gebildeten Berlinerblaus entspricht der Formel $2\ Fe^2Cy^6 + 3\ Fe\ Cy^2 + Fe^2O^3$, daher die Bezeichnung basisches Berlinerblau. Es hat die Eigenschaft, dass es sich, nachdem die fremden Salze (nämlich das Chlorkalium) entfernt sind und das Wasser, womit es ausgewaschen wird, anfängt rein zu werden, zu einer schönen dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die als Lasirfarbe angewandt werden kann. Man kann die Auflösung eintrocknen, und es ist nachher in reinem Wasser zum grössten Theile wieder auflöslich.

Das im Handel als Malerfarbe unter den Namen Pariser-, Berliner- und Diesbacherblau vorkommende Präparat darf nicht als Arzneimittel angewandt werden, da es noch mannigfaltige fremde Gemengtheile (Talk- und Thonerde, Zinkoxyd) enthält.

§ 293. *Erkennung und Prüfung* Man erkennt das Berlinerblau an der Farbe und daran, dass es beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe Ammoniakdämpfe entwickelt, ohne ein blaues Sublimat (Indigo) zu liefern. — Die Reinheit ergiebt sich aus der Unlöslichkeit in mässig verdünnter kalter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Kali irgend eine Trübung erleidet. Noch genauer kann man die Prüfung folgendermaassen veranstalten: man erhitzt etwas von dem fraglichen Präparate auf dem Deckel eines Porzellantiegels, bis es in ein braunes Pulver verwandelt worden ist, und kocht dieses mit reiner Salzsäure aus. Wenn die Röstung hinreichend lang fortgesetzt worden, muss es sich ohne Rückstand lösen. Ein Theil der Lösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt: es darf keine farbige Trübung eintreten. Ein anderer Theil der Lösung wird mit Aetzammoniak ausgefällt, filtrirt und nun mit Schwefelwasserstoff versetzt: auch jetzt darf sich keine Reaction zeigen, eine weisse Trübung verräth Zink.

FERRUM IODATUM.

§ 294. *Bildung und Eigenschaften.* Das Eisen verbindet sich, wie mit Sauerstoff, Chlor und Brom (§ 280), ebenso auch mit Jod in zwei diesen Verbindungen entsprechenden Verhältnissen zu Eisenjodür und Eisenjodid, welche beide in Wasser leicht löslich und in neuerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen worden sind.

Das *Eisenjodür* (Jodetum ferrosum = $Fe\ J^2$, fälschlich auch Ferrum oxydulatum hydrojodicum genannt), wird erhalten durch Digestion von 3 Th. Jod, 30 Th. Wasser und 1 Th. Eisenpulver in einem Glaskolben, wobei man das Eisen nach und nach in kleinen Portionen unter Umschütteln zu der Mischung aus Jod und Wasser schüttet, das Ganze so lange digerirt, bis die Flüssigkeit farblos geworden, und dann filtrirt. Man erhält eine schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit, welche in 100 Th. 11 Th. Eisenjodür (bestehend aus 9 Th. Jod und 2 Th. Eisen) enthält, sich in allen Verhältnissen mit Weingeist vermischen lässt, aber ohne Veränderung zu erleiden nicht wohl zur Trockne verdunstet werden kann, es sei denn, dass die Verdunstung im luftleeren Raume vorgenommen werde.*)

*) Eine beliebte Anwendungsform des Eisenjodürs ist der Syrupus Ferri odati, welchen man zweckmässig folgendermaassen bereitet: 3 Theile Jod wer-

Das *Eisenjodid* (Iodetum ferricum = Fe^2J^6, fälschlich auch Ferrum oxydatum hydrojodicum) wird erhalten, wenn zu der vorhergehenden Flüssigkeit nach dem Abfiltriren von dem ungelösten Eisen noch ein halbmal so viel Jod zugesetzt wird, als bereits darin enthalten ist. Man erhält eine rothbraune Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen mit Weingeist vermischt werden kann, und, wie die Vorhergehende, während des Verdunstens eine theilweise Zerlegung erleidet. Wünscht man daher Behufs einer besonderen Application das Jodeisen in trokkener Form unzersetzt zu haben, so werden 4—6 Th. Jod, je nachdem man die niedrigere oder höhere Verbindungsstufe zu erhalten wünscht, mit wenigem Wasser zu einem feuchten Pulver angerieben, letzteres in eine Porcellankrucke von etwa 6 bis 8 Unzen räumlichem Inhalt geschüttet, dann dazu 1 Theil fein pulverisirtes metallisches Eisen mittelst eines Glasstabes schnell eingerührt und die Krucke bedeckt. Die Verbindung geht sogleich unter starker Wärmeentwickelung vor sich, das Ganze wird flüssig und erstarrt bald zu einer braunen festen Masse, welche sich vollständig mit mehr oder weniger dunkelbraunrother Farbe in Wasser löst.

Man erkennt das Jodeisen in fester Form an der Farbe, dem Geruche nach Jod und der Entwickelung von violetten Dämpfen beim Erhitzen in der Glasröhre; in flüssiger Form erkennt man es an den Reactionen des Aetzsublimats und des Blutlaugensalzes — das erstere Reagens verursacht einen rothen, das letztere einen blauen Niederschlag.

FERRUM NITRATUM.

§ 295. Die Salpetersäure bildet, wie alle übrigen Säuren, mit dem Eisen zwei Arten von Eisensalzen, welche, obwohl selten, in arzneiliche Anwendung genommen worden sind, nämlich:

Ferrum nitricum oxydulatum. (Nitras ferrosus. Nitrate ferreux. Salpetersaures Eisenoxydul). Man bereitet diese Verbindung am besten, indem man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul so lange aufgelösten salpetersauren Baryt zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt ab, und bewahrt die hellgrün gefärbte Flüssigkeit in einem mit gut schliessenden Glasstöpsel versehenen Glase vor dem Zutritte der Luft geschützt auf. Versucht man, die Flüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, um das Eisenoxydul in Krystallen zu erhalten, so wird sie leicht zersetzt und färbt sich braunroth.

Ferrum nitricum oxydatum (Nitras ferricus. Nitrate ferrique. Salpetersaures Eisenoxyd). Man löst 10 Th. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in der doppelten Menge Wassers auf, setzt dazu $3\frac{1}{2}$ concentrirte Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Th. reine Salpetersäure von 1,22 und lässt in einer Porcellanschaale bis nahe zur Trockne verdunsten. Die Salzmasse wird mit 10 Th. Wassers aufgenommen, mit einer con-

den mit 5 Theilen Wasser übergossen, dazu allmälig unter fortdauerndem Umrühren 1 Theil feines Eisenpulver und hierauf, sobald die braune Farbe entschwunden ist, 7 Theile Zuckerpulver zusetzt. Man digerirt in gelinder Wärme, bis der Zucker gelöst ist, und colirt dann. 1 Drachme von diesem Syrup enthält 12 Gran Jod oder $14\frac{1}{2}$ Gran Eisenjodür.

centrirten Lösung von salpetersaurem Baryt zersetzt, filtrirt und das Filter mit soviel Wasser ausgesüsst, als erforderlich ist, damit das Gewicht des ganzen Filtrats 40 Th. betrage. Die hellgelblich gefärbte Flüssigkeit enthält $\frac{1}{20}$ metallisches Eisen im Zustande von Oxyd aufgelöst; beim Verdunsten wird sie zersetzt, es entweicht Salpetersäure und ein basisches Salz scheidet sich ab.

§ 296. *Erkennung.* Man erkennt die salpetersauren Eisensalze in flüssiger Form als solche, wenn man die Auflösung mit kohlensaurem Kali heiss niederschlägt, den Niederschlag, welcher beim Oxydulsalz grünlich-grau, beim Oxydsalz braun erscheint, abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den trocknen Rückstand mit Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in einer engen Glasröhre behandelt — es werden gelbröthliche Dämpfe entwickelt.

FERRUM OXYDATUM.

$Fe^2O^3 = 978,41.$

Synonyme. Ferrum oxydatum rubrum Bh. Bor, Oxydum ferricum s. Ferri rubrum, Crocus Martis adstringens. *Oxyde rouge de fer* ou *ferrique.* Rothes Eisenoxyd, adstringirender Eisensafran.

§ 297. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Eisenoxyd kann auf verschiedene Weise bereitet werden und besitzt, je nach der Gewinnungsart, ein abweichendes äusseres Ansehen, ohne jedoch in seiner Zusammensetzung verschieden zu sein. Die preussische Pharmacopöe lässt es durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Eisenoxydul und $\frac{1}{12}$ Salpeter und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser bereiten. — Das auf diese Art bereitete Eisenoxyd enthält jedoch fast immer noch etwas Schwefelsäure, zu deren gänzlichen Austreibung eine sehr bedeutende Hitze erforderlich ist, wie sie in den gewöhnlichen Windöfen nicht erzielt werden kann.

Am reinsten erhält man das Eisenoxyd durch Glühen von Eisenoxydhydrat (§ 301) und wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser; nur fällt hier die Farbe nicht so schön hochroth aus.

Das Präparat ist ein mehr oder weniger dunkelrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser unlöslich, in Säuren nur durch lang fortgesetztes Erwärmen vollkommen auflöslich, in 100 Theilen aus 69,24 Eisen und 30,66 Sauerstoff = Fe^2O^3 bestehend. Dem Magnete nicht folgsam.

Das Eisenoxyd kommt in grosser Menge natürlich vor, sowohl krystallisirt (Eisenglanz), als auch in strahlig- oder faserig-krystallinischen dichten Massen (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf). Das Eisenoxydhydrat macht einen Hauptbestandtheil des Brauneisensteins, Gelbeisensteins und mancher Ockerarten aus. Das Eisenoxyd ist eine schwächere Base, als das Eisenoxydul, und wird von diesem so wie von allen Metalloxyden, welche in einem Mischungsgewicht 1 MG. Metall und 1 MG. Sauerstoff enthalten, aus seinen Auflösungen in Säuren meistens als basisches Salz niedergeschlagen; einige Verbindungen werden sogar schon durch blosse Verdünnung mit Wasser und Erwärmung in ähnlicher Weise zerlegt. Anderseits verhält sich das ungeglühte Eisenoxyd auch als Säure, so gegen Eisen selbst, dessen Oxydation es in

Berührung mit Wasser auf Kosten des letztern veranlasst, wodurch unter Entwickelung vom Wasserstoffgas eisensaures Eisenoxydul (Eisenoxydoxydul) entsteht. Da das Eisenoxyd 3 MG. Sauerstoff enthält, so bedarf 1 MG. desselben 3 MG. einer Säure, um ein neutrales Salz zu bilden, so ist z. B. schwefelsaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3 + 3\,SO^3$. Das charakteristische Verhalten der Eisenoxydsalze gegen gewisse Reagentien ist in § 280 angegeben.

§ 298. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das rothe Eisenoxyd an denselben Merkmalen wie das Hydrat (§ 301.) von dem es sich nur durch Mangel an chemisch gebundenem Wasser und salzigen Beimischungen und durch schwierigere, von keinem Aufbrausen begleitete Auflöslickkeit in Säuren unterscheidet. Die Reinheit ergiebt sich in gleicher Weise, wie im § 303. angegeben.

FERRUM OXYDATO-ACETICUM.

$Fe^2O^3\ 3\,\bar{A} + aq.$

Synonyme. Ferrum aceticum oxydatum liquidum, Acetas ferricus liquidus, Liquor Ferri oxydati acetici. *Acétate ferrique* ou *de Peroxyde de Fer liquide.* Essigsaure Eisenoxydlösung.

§ 299. *Bereitung.* Man löst 9 Theile gereinigtes krystallisirtes kohlensaures Natron in der 20fachen Menge kalten Wassers, giesst dazu, unter Umrühren mit einem Glasstabe, 6 Theile Eisenchloridlösung von 1,5 spec. Gew., lässt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Glashebers ab, und giesst endlich das Dicke auf ein Seihetuch von weisser dichter Leinwand. Die trübe Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie endlich klar abläuft. Man lässt hierauf abtropfen, süsst den Rückstand einigemal mit destillirtem Wasser aus und lässt ihn endlich auf einem Ziegelsteine, ohne Anwendung künstlicher Wärme, so weit austrocknen, bis dessen Gewicht nur noch etwa 8 Theile beträgt. Das also gewonnene feuchte Eisenoxydhydrat wird nun in einem passenden Gefässe mit 4 Theilen concentrirter Essigsäure übergossen, das Ganze mit einem Glasstabe umgerührt, und bis zur vollständigen Auflösung kalt digerirt. — Man erhält eine vollkommen klare dunkelbraunrothe Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,12 beträgt, sie enthält $\frac{1}{12}$ metallisches Eisen in Auflösung, besitzt einen säuerlich-zusammenziehenden Geschmack, lässt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse vermischen, wird durch Erhitzen nicht zersetzt, ausser wenn eine erhebliche Menge irgend eines mineralsauren Alkalis vorhanden ist, wo dann ein basisches mineralsaures Eisenoxydsalz niederfällt.

Wird zur Auflösung des hydratischen Eisenoxyds weniger Säure angewandt, als im obigen vorgeschrieben ist, so bildet sich basisch-essigsaures Eisenoxyd, welches anfänglich zwar eine klare Lösung liefert, sich aber allmälig trübt und dann weder durch Filtration noch durch Zusatz von Essigsäure wieder geklärt werden kann. Eine solche basische essigsaure Eisenoxydlösung, wie man sie z. B. erhält, wenn man zur Auflösung des Eisenoxyds nur eben soviel concentrirten Essig als Essigsäure vorgeschrieben ist, anwendet, ist das zweckmässigste Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen, wo man ungewiss ist, ob das Gift freie oder an Basen gebundene arsenige Säure oder Arsensäure gewesen ist.

Unter allen Verhältnissen wird hierbei das Gift im Zustande eines unlöslichen basischen Eisenoxydsalzes niedergeschlagen (vgl. § 302).

§ 300. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die essigsaure Eisenoxydlösung als solche an der Farbe und dem Verhalten beim Erhitzen in einem Probircylinder über der Weingeistlampe, nachdem sie zuvor mit Kochsalzlösung verdünnt worden: es entsteht ein rothbrauner flockiger Niederschlag, die Flüssigkeit darüber wird farblos und entwickelt den Geruch nach Esssigsäure. — Die Anwendbarkeit zum arzneilichen Gebrauche erfordert:

a. hinreichende Concentration, welche sich durch ein spec. Gewicht zwischen 1,10 und 1,12 ergiebt;

b. möglichste Abwesenheit fremder Salze — man versetzt etwas von der Flüssigkeit mit Aetzammoniak in Ueberschuss, filtrirt und lässt das farblose Filtrat auf einem Platinbleche verdunsten: es darf kein erheblicher Rückstand verbleiben; eine geringe Menge essigsauren Natrons, von einem unvermeidlichen Rückhalt an kohlensaurem Natron in dem Eisenniederschlag herrührend, bedingt keine üble Beschaffenheit.

c. Abwesenheit fremder Metalle — man vermischt zwei Portionen von der Flüssigkeit, die eine mit Aetzkali — die andere mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse, filtrirt, und prüft beide Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser, in keinem Falle darf irgend eine Trübung stattfinden. Eine schwarze Trübung in dem kalihaltigen Filtrate würde Blei, eine weisse Zink verrathen, eine schwarzbraune Trübung in dem ammoniakalischen Filtrate würde auf Kupfer deuten.

FERRUM OXYDATO-HYDRICUM.

$2\,Fe^2O^3\,3\,H^2O = 3272{,}61.$

Synonyme. Hydras ferricus, Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperitivus. *Peroxyde de Fer hydraté, Safran de Mars apéritif.* Eisenoxydhydrat.

§ 301. *Bereitung.* Sechs Theile concentrirte Schwefelsäure werden mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt und in einem irdenen Gefässe mit etwa 4—5 Theilen Eisenspänen 24 Stunden lang in Digestion gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Eisenlösung mit gleichviel heissem Wasser verdünnt, filtrirt und unter Umrühren in eine heisse Lösung von 20 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron allmälig eingetragen. Der Anfangs entstehende Niederschlag, welcher weisslich grau oder grün erscheint, ist zwar kohlensaures Eisenoxydul, aber bei dem Zutritte der Luft, welcher sich nicht abschliessen lässt, entweicht die Kohlensäure und die Farbe des Niederschlages wird allmälig rothbraun, indem das Eisenoxydul durch Absorption von Sauerstoff in Eisenoxydhydrat übergeht. Der Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen in den Topf zurückgegeben, mit heissem Wasser übergossen, von Neuem auf dem Seihetuche gegeben und so fortgefahren, bis die Flüssigkeit geschmacklos abfliesst. Endlich wird er auf Ziegelsteinen getrocknet und nach dem Trocknen zu feinem Pulver zerrieben. — Leichter geht übrigens das Auswaschen vor sich, wenn man den Niederschlag, bevor er noch vollständig ausgesüsst ist, trocknet, dann zu Pulver reibt und nun wiederholt mit Wasser auskocht.

§ 302. *Eigenschaften.* Das also gewonnene Präparat bildet ein geruch- und geschmackloses, rothbraunes Pulver, ist in Wasser unlöslich, in Säuren unter geringem Aufbrausen löslich, besteht im Wesentlichen aus Eisenoxyd und Wasser (14,7 Proc.), nebst einem geringen Rückhalt von kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron, welches sich nicht ganz vollständig auswaschen lässt, ausser nach dem das Präparat geglüht worden ist, wodurch es in wasserleeres Oxyd umgewandelt wird.

Man hat in neuerer Zeit das ungetrocknete Eisenoxydhydrat, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, als bewährtes Gegenmittel bei Vergiftung mit freier arseniger Säure in Anwendung gebracht, was darauf beruht, dass die aufgelöste arsenige Säure vom Eisenoxyd allmälig aufgenommen und in den Zustand von unlöslichem basisch-arsenigsaurem Eisenoxyd ($2\,Fe^2O^3 + As^2O^3$) übergeführt wird. Diese Verbindung geht aber um so schneller von sich, je feiner zertheilt und je weniger dicht das Eisenoxydhydrat ist, daher das gallertartige voluminöse Hydrat die Niederschlagung der arsenigen Säure in viel kürzere Zeit bewirkt, als das bei weitem weniger zertheilbare trockne Hydrat, obwohl auch diesss mit der Zeit eine nicht minder vollständige Ausfällung veranlasst. Das wasserleere (geglühte) Eisenoxyd, welches bekanntlich auch von sehr kräftigen Säuren nur schwer aufgenommen wird, ist aber wirkungslos, ebenso auch der Eisenhammerschlag, oder das auf trocknem Wege gewonnene Eisenoxydul-oxyd oder Eisenmohr. — Aehnlich wie gegen freie arsenige Säure verhält sich das hydratische Eisenoxyd auch gegen Arsensäure. Arsenig- und arsensaure Alkalien dagegen (z. B. die verschiedenen alkalischen Arsenikselutionen, § 162) werden dadurch nich zersetzt, folglich auch nicht unschädlich gemacht und es muss bei vorkommender Vergiftung durch diese Körper die basisch-essigsaure Eisenoxydlösung (§ 299) angewandt werden.

Der *Liquor Ferri oxydati hydratici* der preussischen Officinen ist ein dickflüssiges trübes Gemeng von gallertartigem Eisenoxydhydrat und Wasser und soll vorschriftsmässig bereitet werden durch Fällung von 4 Theilen Eisenchloridlösung, welche mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt worden sind, mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss, Sammeln, Aussüssen und Verdünnen des halbtrocknen Niederschlages mit soviel Wasser, dass das Ganze 16 Th. betrage. 1 Unze von dieser Flüssigkeit enthält nahe eine halbe Drachme Eisenoxyd oder halb soviel als die a. a. O. beschriebene basisch-essigsaure Eisenoxydlösung und vermag in dieser Quantität gegen 18—19 Grane arseniger Säure als basisches Salz niederzuschlagen.

§ 303. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Eisenoxydhydrat an der Farbe und der unter geringem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in Salzsäure zu einer mit der Eisenoxydlösung übereinstimmenden Flüssigkeit. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich daraus

a. dass reines Wasser damit geschüttelt, und wieder abfiltrirt beim Verdun-

sten keinen merklichen Rückstand hinterlässt — gegenfalls ist es nicht hinlänglich ausgesüsst*);

b. dass es sich vollständig in erwärmter reiner Salzsäure auflöst, zu einer röthlich gelben Flüssigkeit, welche, nachdem sie mit Aetzammoniak versetzt und von dem hierbei entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden, weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Kali irgend eine Trübung erleidet — eine dunkle Trübung der eisenfreien ammoniakalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser würde Kupfer, eine weisse Zink zu erkennen geben, welche Verunreinigungen dann stattfinden, wenn das Präparat aus käuflichem, Kupfer und Zink haltigen, Eisenvitriol bereitet worden. Ein weisser Niederschlag durch kohlensaures Kali würde irgend eine erdige Beimischung verrathen.

FERRUM OXYDATO-NITRICUM. S. 303.

FERRUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.

§ 304. Die Phosphorsäure geht mit den Oxyden des Eisens verschiedene salzartige Verbindungen ein, von denen die nachstehenden in arzneiliche Anwendung genommen worden sind.

a. Ferrum phosphoricum coeruleum s. Phosphas ferroso-ferricus, Ferrum phosphoricum oxydulatum Ph. Hamb. (blaues phosphorsaures Eisen, phosphorsaures Eisenoxyduloxyd) wird erhalten durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit phosphorsaurem Natron. Der Niederschlag ist beim Entstehen weiss, phosphorsaures Eisenoxydul ($2FeO + P^2O^5$), wird aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft nach und nach blassblau, und in basisches Oxydoxydulsalz, ($2FeO + P^2O^5 + 2Fe^2O^3 + P^2O^5$) verwandelt. Es ist dieselbe Verbindung, welche auch im Mineralreiche vorkommt und in den Mineralsystemen die Namen blaue Eisenerde, natürliches Berlinerblau führt.

b. Ferrum phosphoricum album s. Phosphas ferricus, Ferrum phosphoric. oxydatum Ph. Hamb. (phosphorsaures Eisenoxyd) wird erhalten durch Präcipitation einer Eisenoxydlösung mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver ($2Fe^2O^3 + 3P^2O^5$) dessen Auflösung in Phosphorsäure ehemals unter dem Namen Liq. Ferri phosphorici *Schobelti* als Heilmittel angewandt wurde.

§ 305. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die phosphorsauren Eisensalze als solche rücksichtlich des Eisengehaltes an dem Verhalten vor dem Löthrohre beim Einschmelzen mit Borax auf Platindrath in der Löthrohrflamme, so wie auch an der Reaction beim Zusatze von aufgelöstem Kaliumeisencyanür zu der mit Wasser verdünnten salzsauren Auflösung. Die Phosphorsäure wird erkannt, wenn man das Präparat in einem verschlossenen Probircylinder mit Schwefelammoniumflüssigkeit digerirt, dann abfiltrirt und zu dem Filtrat eine freies Ammoniak haltige Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zusetzt — es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag. — Die Reinheit ergiebt sich:

---

*) Dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch Barytlösung keine Trübung erleiden soll, wie einige Schriftsteller verlangen, ist nicht wohl möglich, da das Auswaschen des Präparats vorschriftsmässig mit gemeinem Wasser geschehen kann.

a. aus der vollständigen Löslichkeit in Salzsäure in der Kälte, ohne alles Aufbrausen, zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser nur rein weiss, durch Schwefelsäure gar nicht getrübt wird — eine dunkle Trübung durch das erstere Reagens würde die Anwesenheit eines fremden schädlichen Metalles andeuten, und Fällung durch Schwefelsäure eine Beimengung von phosphorsaurem Kalke verrathen;

b. wenn eine mit verdünnter Aetzlauge erhitzte Probe des Präparats ein Filtrat liefert, worin Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erzeugt — ein weisser Niederschlag: Zink.

FERRUM OXYDATO-SULFURICUM. § 309. *b.*

FERRUM OXYDULATO-CARBONICUM.

$FeOCO^2 = 714{,}35.$

Synonyme. Carbonas ferrosus. *Carbonate ferreux. Fer carbonaté.* Kohlensaures Eisenoxydul

§ 306. *Vorkommen und Bildung.* Das kohlensaure Eisenoxydul kommt natürlich vor, und wird von den Mineralogen Eisenspath und Spatheisenstein genannt, doch ist es selten chemisch rein, künstlich lässt es sich nur in flüssiger Form, in kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst, darstellen. Versucht man nämlich ein Eisenoxydulsalz mittelst eines kohlensauren Alkalis aus seiner Lösung in Wasser niederzuschlagen, so sondert sich zwar ein weisses etwas ins Grüne fallende Pulver ab, welches kohlensaures Eisenoxydul ist, dieses geht aber schnell durch Anziehung von Sauerstoff aus der Luft, deren Zutritt durchaus nicht verhindert werden kann, wenn man den Niederschlag sammeln und trocknen will, in braunes Eisenoxydhydrat (§ 301) über, welches nur wenig Kohlensäure zurückhält. Dasselbe findet auch mit den sowohl künstlichen, als auch natürlichen Auflösungen von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser statt; beim Zutritte der Luft entweicht die Kohlensäure, und es fällt braunes Eisenoxydhydrat nieder. Neuerdings hat indess *J. Schmidt* ein Verfahren beschrieben, mittelst welchem in der That ein ziemlich reines kohlensaures Eisenoxydul gewonnen werden kann: man übergiesst in einem irdenen Gefässe 6 Theile metallisches Eisen mit einer Mischung aus 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser, erwärmt, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr statt findet, das Gemenge im Sandbade und filtrirt. Man giesst das Filtrat in das wohl gereinigte Gefäss zurück, erwärmt in einer heissen Kapelle, und giesst nun in die bis zum Sieden erhitzte Lösung eine mittelst ausgekochtem und wieder bis auf 75°C erkaltetem Wasser bereitete Auflösung von 10 Theilen doppelt-kohlensaurem Natron allmälig ein, wobei unter starkem Aufbrausen kohlensaures Eisenoxydul abgeschieden wird. Man bedeckt den Topf und lässt ruhig absetzen. Hiebei ist es eben nicht nöthig, sehr sorgfältig auf den Abschluss der Luft zu sehen, weil das sich aus der Oberfläche bildende Oxyd oben aufschwimmt und leicht dadurch weggeschafft werden kann, dass man das Gefäss ganz mit heissem Wasser anfüllt, so dass es zuletzt überläuft; hierdurch wird

das Oxyd weggeschwemmt, während das kohlensaure Eisenoxydul sich nach einigen Minuten schon vollständig zu Boden setzt. Ist die oben stehende Lauge klar, so zieht man sie mittelst eines zweischenklichen Hebers bis auf eine etwa zollhohe Schicht ab, und füllt das Gefäss sogleich wieder mit gut ausgekochtem Wasser an, rührt um, und lässt wieder absetzen. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Auswasch-Wasser nicht mehr merklich auf Schwefelsäure reagirt, dann lässt man gut absetzen, zieht die Flüssigkeit möglichst ab, und bringt den Niederschlag mittelst eines Saughebers in den Austrocknungsapparat *), worin man vorher schon etwas Aether gegossen, der sich sogleich auf der Oberfläche des breiartigen Niederschlages ausbreitet und so die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verhindert. Ist der Niederschlag trocken, und der Hahn des Apparats geschlossen, so lässt man, wenn die Retorte erkaltet ist, trockne Kohlensäure in dieselbe streichen. Würde man atmosphärische Luft hineinströmen lassen, so würde sich das Präparat erhitzen und theilweise oxydiren, während, wenn es erst mit Kohlensäure in Berührung kommt, es sich kurze Zeit unverändert an der Luft erhält und sich ganz bequem in Gläsern füllen lässt, die man sogleich gut verkorkt und den Hals in geschmolzenes Wachs taucht.

Das also gewonnene Präparat ist ein fast weisses, ziemlich schweres, feines Pulver, dass sich in verdünnter Säure unter heftiger Kohlensäureentwicklung schnell und leicht auflöst, bei gewöhnlicher Temperatur dem Zutritte der Luft ausgesetzt, wird es in einigen Tagen roth, unter Verlust der Kohlensäure. Von Wasser, welches frei ist von atmosphärischer Luft und mit reinem Kohlensäuregas angeschwängert worden, wird es fast vollständig aufgenommen; dasselbe findet mit den kohlensäurereichen Mineralwässern statt, daher das nach dem *Schmidt*'schen Verfahren gewonnene kohlensaure Eisenoxydul zur Darstellung eines concentrirten Stahlwassers recht wohl geeignet ist. — Das sogenannte Ferrum carbonicum saccharatum einiger neuen Pharmacopöen, so der Pharm. Bad. und Danic., ist ein Gemisch aus kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxydoxydul und Zucker, welches man

*) Dieser Apparat hat folgende Construction: eine im Sand- oder Wasserbade befindliche tubulirte Retorte ist mittelst eines Kautschuckrohrs luftdicht mit einem über 28 Zoll hohen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in ein Gefäss unter Quecksilber taucht. Zur Abkühlung des Glasrohrs lässt man aus einem etwas höher stehenden Gefässe einen dünnen Wasserstrahl darauf fliessen. Hat man jetzt eine Substanz zu trocknen, wobei man den Sauerstoff vermeiden will, so bringt man die Substanz in die Retorte, übergiesst sie mit etwas Aether (vorausgesetzt, dass derselbe nicht zersetzend auf die Substanz einwirkt) und giebt gelindes Feuer, dass der Aether ins Kochen kommt. Die Aetherdämpfe entweichen nebst der atmosphärischen Luft durch das Quecksilber und es entsteht auf diese Weise ein luftleerer Raum, der nur durch die sich bildenden Dämpfe erfüllt wird. Kühlt man nun das Glasrohr mittelst eines Wasserstrahles ab, so steigt das Quecksilber in der Röhre, zugleich aber condensiren sich die Dämpfe, bis die Röhre zu dem Punkte gefüllt, an welchem die Abkühlung anfängt. Man unterbricht jetzt die Abkühlung, worauf die sich nicht mehr condensirenden Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben. Dieses wiederholt man so oft, bis sich kein Wasser mehr bildet. Auf diese Weise geht das Austrocknen schon bei niederer Temperatur äusserst rasch vor sich, und man muss sich nur vor zu starker Erwärmung hüten.

durch Vermischen des noch feuchten, aber ausgepressten Niederschlages mit gleichviel Zuckerpulver und nachheriges vollständiges Austrocknen der Mischung bei + 4°C bereitet, und von Dr. *Becker* in Mühlhausen als mildes, assimilirbares Eisenpräparat empfohlen worden ist.

FERRUM OXYDULATO-LACTICUM.

$FeO\overline{L} = 1472{,}23.$

Synonyme. Ferrum lacticum oxydulatum, Lactas ferrosus. *Lactate de Fer.* Milchsaures Eisenoxydul.

§ 307. *Bereitung und Eigenschaften.* Das milchsaure Eisenoxydul, welches in neurer Zeit als Arzneimittel in Aufnahme gekommen ist und sich auch hierzu durch seinen milden Geschmack vor vielen anderen Eisenpräparaten ganz besonders eignet, wird am einfachsten folgendermaassen dargestellt. Man bereitet sich nach der in § 39. beschriebenen Weise eine Auflösung von milchsaurem Kali in Weingeist, und vermischt diese mit einer ebenfalls spirituösen Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul. Diese letztere wird aber erhalten, indem man ein Gemisch aus 3 Theilen krystallisirtem Eisenvitriol und 2 Theilen trocknem essigsaurem Kali mit Weingeist digerirt und darauf die Flüssigkeit von dem abgeschiedenem schwefelsauren Kali abgiesst.

Diese Auflösung reicht zur Zersetzung von soviel milchsaurem Kali, als durch Sättigung von 2 Theilen doppelt-kohlensaurem Kali gewonnen wird, hin. Anstatt des Kalisalzes können auch ohne Nachtheil für das Gelingen der Operation die entsprechenden Natronverbindungen benutzt werden.

Beim Vermischen beider spirituösen Lösungen entsteht durch Austausch essigsaures Kali, welches gelöst bleibt, und milchsaures Eisenoxydul, welches sich in Gestalt eines blassgrünlichen krystallinischen Pulvers in kurzer Zeit absondert. Dasselbe wird in einem Filter gesammelt, mit Weingeist gut ausgesüsst und hierauf zwischen Fliesspapier ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. — Es schmeckt verhältnissmässig weniger eisenhaft, als jedes andere Eisenpräparat, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, doch viel leichter in heissem, als in kaltem, auch von schwachem Weingeist wird es aufgenommen, nicht aber von starkem Weingeist und von Aether.

§ 308. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das milchsaure Eisenoxydul als solches am äusseren Ansehen, an der Auflöslichkeit in Wasser, dem Nichtgefälltwerden dieser Auflösung weder beim Vermischen mit gleichviel starkem Weingeist, noch auch mit einer klaren weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd. — Das letztere Verhalten unterscheidet das Präparat besonders vom salzsauren, schwefelsauren, citron-, weinstein- und äpfelsauren Eisenoxydul.

FERRUM OXYDULATO-OXYDATUM.

$FeO + Fe^2O^3 = 1417{,}61.$

Synonyme. Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydum ferroso-ferricum, Aethiops martialis. *Oxyde ferreux-ferrique, Ethiops martial.* Eisenoxydul-oxyd, Eisenmohr.

§ 309. *Bereitung und Eigenschaften.* Reines Eisenoxydul

(Oxydum ferrosum) existirt nicht in isolirter Form, sondern nur im Zustand der Verbindung mit anderen Körpern. Alles sogenannte schwarze Eisenoxydul ist Oxydul-oxyd. Der Magneteisenstein der Mineralogen ist eine solche Verbindung, der obigen Formel entsprechend. Mehre Pharmacopöen lassen den Eisenmohr auf trocknem Wege durch Glühen eines Gemisches aus Eisenoxyd und Baum- oder Leinöl, wobei durch den Kohlenstoff und den Wasserstoff des Oeles dem Eisenoxyd ein Antheil Sauerstoff entzogen wird, bereiten. Allein man erhält auf diese Art ein Präparat, welches nicht allein eine sehr variirende Zusammensetzung besitzt, und stets Kohlentheilchen eingemengt enthält, sondern auch die allen geglühten Eisenoxyden eigenthümliche üble Eigenschaft theilt, in Säuren ziemlich schwer löslich zu sein.

Weit zweckmässiger verfährt man nach den folgenden Methoden:

a. Reine Eisenfeile wird in einer flachen irdenen oder auch gusseisernen Schüssel mit reinem Wasser übergossen und das Ganze mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, worauf man das überflüssige Wasser abgiesst. Die feuchte Eisenfeile erhitzt sich stark und es beginnt ein rascher Oxydationsprocess, wobei Wasserstoffgas frei wird. Man hat nur Sorge zu tragen, die Eisenfeile fortdauernd feucht zu erhalten und öfters umzurühren, um das Eintrocknen zu festen Stückchen zu verhüten. Nach mehren Tagen hat sich schon eine ziemliche Menge schwarzes Oxydul-Oxyd gebildet; es wird mit frisch ausgekochtem Wasser von der Eisenfeile abgeschlemmt, in einem Seihetuche gesammelt, durch Auspressen von Wasser möglichst befreit, darauf mit reinem Weingeist zerrührt, abermals gepresst und endlich auf Fliesspapier ausgebreitet in trockner Luft bei gelinder Wärme ausgetrocknet. Das also gewonnene Präparat ist der Aethiops martialis von *Lemery*.

b. Man übergiesst in einem irdenen Gefässe 6 Theile metallisches Eisen mit einer Mischung aus 6 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser, erwärmt, sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr statt findet, das Gemenge im Sandbade, und filtrirt. Man wiegt das Filtrat, giesst $\frac{2}{3}$ davon in eine geräumige Porcellanschaale, wägt dazu 2 Theile concentrirte Schwefelsäure und lässt bis zur erscheinenden Salzhaut bei starker Wärme verdunsten. Man nimmt nun die Schaale vom Feuer, und setzt dazu, unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, concentrirte käufliche Salpetersäure in kleinen Portionen zu, so lange als noch Aufbrausen und Entwicklung von Stickoxydgas stattfindet, oder bis die dunkele grünlichbraune Flüssigkeit wieder klar und nur schwach röthlichgelb gefärbt erscheint, das schwefelsaure Eisenoxydul daher in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt ist. Man setzt die Schaale von Neuem ins Sandbad, lässt bis zur Syrupsdicke verdunsten, verdünnt dann mit gleichviel Wasser und mischt endlich das nicht oxydirte Drittheil von der Eisenlösung zu. Die also erhaltene schwefelsaure Eisenoxyd-oxydulflüssigkeit wird unter Umrühren in eine Mischung aus Wasser und so viel Salmiakgeist, als zur Neutralisation von 8 Theilen der angewandten Schwefelsäure erforderlich ist, oder etwas darüber, eingetragen, ablagern gelassen, die klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einem Spitzbeutel gesammelt, abtropfen gelassen, von Neuem mit Wasser zerrührt u. s. w., bis die abfliessende

Aussüssflüssigkeit geschmacklos abfliesst. Darauf wird der gut abgetropfte Niederschlag auf Ziegelsteinen bei gelinder Wärme getrocknet. — Es ist ein schwarzes oder bräunlich-schwarzes Pulver, in 100 Th. aus 28,70 Eisenoxydul, 63,94 Eisenoxyd und 7,36 Wasser bestehend, dem Magnete folgsam. *Wöhler*, von dem diese Bereitungsweise herrührt, schlägt für das so gewonnene Präparat den Namen Aethiops martialis hydraticus vor.

c. Man übergiesst in einer geräumigen Porcellanschaale ein Gemeng aus 3 Th. feinem Eisenpulver und 10 Th. Eisenoxydhydrat (Ferrum oxydatum fuscum) mit 12 Th. destillirtem Wasser und lässt die Mischung unter öfterm Umrühren in warmer Digestion stehen. Sobald die Flüssigkeit fast verdampft ist, giesst man eine neue Portion Wasser auf, setzt überhaupt die Digestion in ähnlicher Weise fort, bis alles in eine schwarze Masse verwandelt ist und sich beim Zerrühren einer kleinen Probe mit Wasser keine metallischen Theile mehr erkennen lassen. Man lässt hierauf das Ganze vollkommen trocken werden, und zerreibt es endlich zu einem unfühlbaren Pulver. Der eben beschriebene Process gründet sich auf das eigenthümliche saure Verhalten des Eisenoxyds, welches, wie jede andere Säure, die Oxydation des Eisens auf Kosten des Wassers veranlasst, wodurch unter Wasserstoffgasentwickelung gleichsam eisensaures Eisenoxydul erzeugt wird.

§ 310. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Eisenmohr an der ohne alle Gasentwickelung erfolgenden Auflösung in Salzsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche sich gegen die in § 280 verzeichneten Reagentien als ein Gemisch von Eisenoxyd- und Eisenoxydullösung verhält. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der schwarzen Farbe;

b. aus der vollständigen Auflösung in erwärmter Salzsäure ohne alle Gasentwickelung zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche, nachdem sie mit etwas Salpetersäure gekocht, sodann mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt worden, ein Filtrat liefert, dass durch Schwefelwasserstoffwasser keine weitere Trübung erleidet (Das ein nach Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe gewonnenes Präparat einen geringen in Salzsäure unlöslichen kohligen Rückstand hinterlässt, ist bereits im vorhergehenden § erwähnt worden).

FERRUM OXYDULATO-SULFURICUM.

$FeOSO^3 + 7H^2O = 1727,72.$

Synonyme. Ferrum sulfuricum Ph. Bor., Sulfas ferrosus, Vitriolum Martis s. viride, Ferrum vitriolatum. *Sulfate ferreux* ou *de Protoxyde de Fer, Vitriol martial.* Schwefelsaures Eisenoxydul, grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser.

§ 311. *Bereitung.* Man übergiesst in einem irdenen Napfen etwa 6 Theile Eisenspäne mit einer Mischung aus 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser. Die Auflösung findet unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas statt, daher sie in freier Luft vorgenommen und die Annäherung eines Lichtes vermieden werden muss. Sobald keine Einwirkung mehr statt findet, setzt

man den Napfen in eine der Seitenkapellen des S. 51 beschriebenen Capellenofens, setzt, wenn es nöthig ist, etwas Wasser zu, erwärmt und filtrirt durch Fliesspapier, nachdem man vorher die Vorsicht gebraucht, das Filter mit so viel mit der 5fachen Wassermenge verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen, als $\frac{1}{50}$ der in Arbeit genommenen Schwefelsäuremenge entspricht. Man giesst das heisse Filtrat in eine Porcellanschaale, und setzt diese durch 24 Stunden an einem kühlen Ort. Man giesst hierauf die Mutterlauge von den abgelagerten Krystallen in den Napfen zurück, lässt diese gut ablaufen, trocknet sie zwischen Fliesspapier und bewahrt sie in einem wohlverschlossenen Glase mit weiter Mündung am besten unter Weingeist auf. Mit der übrigen Flüssigkeit wird die Operation (Erwärmen mit dem Eisenüberschuss, Verdunsten und Filtriren nach Zusatz von etwas freier Säure) so oft wiederholt, als noch gute Krystalle gewonnen werden, und mit diesen wie oben angegeben verfahren.

§ 312. *Eigenschaften.* Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in bläulich grünen, durchsichtigen rhombischen Säulen, ist geruchlos, schmeckt säuerlich süss, herb und zusammenziehend, verwittert in warmer Luft und zerfällt zu einem gelblich weissen Pulver unter theilweiser höherer Oxydation.

Wird die auf die oben beschriebene Weise bereitete concentrirte Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls noch warm, nämlich noch ehe sich Krystalle in derselben zu bilden anfangen, mit Weingeist vermischt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht und tüchtig durchgerührt, so erhält man das Salz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, welches, nachdem es auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist abgewaschen und auf Fliesspapier in trockner Luft so lange getrocknet ist, dass es nicht mehr nach Weingeist riecht, eine weisse, ins bläuliche sich ziehende Farbe hat, und nicht die mindeste Neigung zeigt, sich höher zu oxydiren, selbst wenn die Luft nur mässig trocken ist (*Otto*). Das krystallisirte oder krystallinische schwefelsaure Eisenoxydul besteht in 100 Theilen aus 26,10 Eisenoxydul, 29,90 Schwefelsäure und 44,0 Wasser $= FeOSO^3 + 7\,H^2O$, wovon $\frac{1}{7}$ salinisches Wasser ist, welches zur Austreibung eine weit höhere Temperatur (300°) bedarf, als die übrigen $\frac{6}{7}$, und durch 1 Aequiv. eines Salzes ohne salinisches Wasser ersetzt werden kann, wodurch Doppelsalze entstehen, z. B. $FeOSO^3 + KOSO^3 + 6\,H^2O$. Lässt man eine concentrirte Auflösung von reinem Eisenvitriol bei ungefähr 80° krystallisiren, so erhält man Krystalle, welche nur 4 MG. Wasser enthalten und deren Form ein grades rhomboïdales Prisma ist. Aus einer Auflösung in Schwefelsäure krystallisirt das schwefelsaure Eisenoxydul mit 2 MG. Wasser und mit der Krystallgestalt und der geringen Löslichkeit des Gypses (Mitscherlich). Das officinelle Salz löst sich in $1\frac{1}{2}$ Theil kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Auflösung röthet Lakmuspapier, färbt sich beim Zutritte der Luft nach und nach gelblich und trübt sich durch Ablagerung eines basischen schwefelsauren Eisenoxydsalzes; ausserdem ist sie noch allen den schwefelsauren Salzen (§ 71.) und den Eisensalzen (§ 280.) im Allgemeinen eigenthümlichen Zerlegungen unterworfen.

§ 313 Erkennung und Prüfung. Man erkennt das schwefelsaure Eisenoxydul leicht am äusseren Ansehen, und ausserdem an den die Schwefelsäure und das Eisen characterisirenden Reactionen (§ 71. 280). Die Reinheit desselben ergiebt sich daraus, dass die mit einem Zusatze von Königswasser gekochte wässerige Auflösung, nachdem sie mit einem Uebermaasse von Aetzammoniak versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden, beim Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser keine weitere Veränderung erleidet — eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink verrathen.

FERRUM TARTARISATUM.

$4\,KaO\overline{T} + Fe^2O^3\overline{T} + 7465{,}25.$

Synonyme. Tartarus ferruginosus s. martiatus s. ferratus s. chalybeatus, Kali tartaricum ferratum, Tartris ferrico-kalicus s. ferrico-potassicus s. ferreo-kalicus, Mars solubilis, Chalybs tartarisatus. *Tartrate de Potasse et de Fer. Tartre ferrugineux* ou *martial.* Eisenweinstein, weinsteinsaures Eisenoxydkali.

§ 314. *Bereitung und Eigenschaften.* Man bringt in einem blanken eisernen Kessel eine Auflösung von 6 Theilen krystallisirten kohlensaurem Natron in der 10fachen Wassermenge zum Kochen und giesst nun unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Stabe in einem dünnen Strahle 4 Theile officinelle Eisenchloridlösung (§ 289.) zu. Unter Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und Eisenoxydhydrat fällt nieder. Man schöpft die trübe Mischung in einen Topf, lässt absetzen, zieht oder giesst die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Rückstand mit frischem Wasser, lässt abermals absetzen u. s. w. Man wiederholt diese Operation noch einige Mal, bis das Abwaschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche und lässt ihn gut abtropfen. Man bringt hierauf den Niederschlag in eine Porcellanschaale, setzt diese in warmen Sand, erwärmt gelinde, bis der gelatinöse Niederschlag dünnflüssig geworden, fügt nun $2\frac{1}{2}$ Theile feingepulverten mit Salzsäure gereinigten Weinstein hinzu und digerirt in gelinder Wärme weiter, bis alles zu einer klaren braunrothen Flüssigkeit aufgelöst ist, zu welcher man jetzt noch $4\frac{1}{4}$ Theil trocknes neutrales weinsteinsaures Kali zufügt. Man lässt erkalten, filtrirt und dampft das Filtrat bei sehr gelinder Wärme zur Trockne ein.

Die mit Hilfe des doppelt-weinsteinsauren Kali's bewirkte Auflösung des Eisenoxydhydrats enthält $KO\overline{T} + Fe^2O^3\overline{T}$; verdünnt man diese Auflösung mit Wasser und lässt erkalten, so scheidet sich eine grosse Menge des weinsteinsauren Eisenoxyd's ab; trocknet man jetzt die Auflösung ein und löst sie dann wieder in Wasser auf, so scheidet sich abermals ein Antheil Eisenoxydsalz aus und dieses wiederholt sich, bis in der Verbindung das weinsteinsaure Eisenoxyd zum weinsteinsauren Kali sich verhält wie $Fe^2O^3\overline{T} : 4\,KO\overline{T}$. Auf diese Weise wird also $\frac{3}{4}$ des weinsteinsauren Eisenoxyds verloren gehen, was man vermeidet, wenn der Lösung von vorne herein noch 3 MG. $KO\overline{T}$ zugefügt werden. — Wenn man neutrales weinsteinsaures Eisenoxyd ($Fe^2O^3\,3T$) mit neutralem weinsteinsauren Kali zusammenbringt, so entsteht unter Ausscheidung von Weinstein ebenfalls nur das obige Doppelsalz. — Wird die Auflösung von $KO\overline{T} + Fe^2O^3\overline{T}$ mit Wasser verdünnt und

kalt filtrirt, wobei, wie schon erwähnt, eine grosse Menge Fe^2O^3T in dem Filter zurückbleibt, und wird das Filtrat rasch verdunstet, so wird ein Antheil Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und es bleibt beim Wiederauflösen der trocknen Masse in Wasser weinsteinsaures Eisenoxydul in Form eines weissen Pulvers zurück, wovon ein Theil aber auch in die Auflösung übergeht, denn diese wird nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sowohl durch gelbes als auch durch rothes Blutlaugensalz gebläut. Diese Reduction des Eisenoxyds geht auf Kosten eines Antheils Weinsteinsäure vor sich, welche dadurch zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. —

Mehre Pharmacopöen lassen den Eisenweinstein durch mehrstündiges Kochen von 4 Theilen Weinstein und 1 Th. Eisenfeile mit der genugsamen Menge Wassers, Verdunsten der gewonnenen Lösung bis zur Trockne, Wiederauflösen, Filtriren und Verdunsten bereiten. Das auf diese Art gewonnene Präparat ist weinsteinsaures Eisenoxyd-oxydul-Kali mit vorherrschendem Oxydulgehalt und von braunschwarzer Farbe. Die Oxydation des Eisens geht Anfangs auf Kosten des Wassers vor sich und es entweicht Wasserstoffgas; während der Verdunstung geht ein Theil des Eisenoxyduls durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Oxyd über. Beim Wiederauflösen der eingetrockneten Masse bleibt sehr viel Oxydul-Oydsalz ungelöst zurück.

Der in obiger Weise gewonnene Eisenweinstein bildet ein bräunlich-grünes Salzpulver, welches bei vollkommener Trockenheit in 100 Theilen 32,26 Kali, 12,00 Eisenoxyd und 55,74 Weinsteinsäure enthält, welche letztere zu $\frac{4}{5}$ mit dem Kali und zu $\frac{1}{5}$ mit dem Eisenoxyd verbunden ist; es ist in Wasser und schwachem Weingeist auflöslich, wird an der Luft feucht, muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die Auflösung wird durch Säuren, Schwefelalkalien und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, nicht aber durch reine und kohlensaure Alkalien, ausser in der Hitze, noch auch durch Blutlaugensalz, ausser nach dem Zusatz irgend einer freien Säure, gefällt.

§ 315. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Eisenweinstein an dem bekannten Geruche nach verbrennender Weinsteinsäure beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, dann an dem blauen Niederschlage beim Vermischen mit aufgelöstem Kaliumeisencyanür. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser, und

b. der rein weissen Trübung dieser Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser in Uebermaass.

§ 316. *Globuli Tartari ferruginosi* (Boules de Mars. Stahlkugeln). Man schüttet in eine gusseiserne Schaale 4 Theile gepulverten Weinstein und 1 Theil feine Eisenfeile, rührt es mit einer hinreichenden Menge Wasser zu einem steifen Brei an und erwärmt nun gelinde. Die Oxydation des Eisens beginnt alsbald unter Entwicklung von eigenthümlich riechendem Wasserstoffgase, wodurch das Gemisch aufschwillt und in eine äusserst poröse Masse verwandelt wird, welche sehr rasch Sauerstoff aus der Luft absorbirt und eine schwarze Farbe annimmt. Sobald das Ganze durch und durch schwarz geworden ist, wird es durch Wasser und Wärme in eine Masse von Pillenconsistenz verwandelt und in Kugeln von beliebiger Grösse geformt, welche der Luft ausgesetzt, bald erhärten. — Es sind glänzende schwarze Kugeln, ohne Rostflecken, welche ein grünlich-schwarzes Pulver geben, in Wasser theilweise löslich sind und aus weinsteinsaurem Eisenoxydul-

oxydkali und einer Verbindung von Eisenoxyd mit den gerbstoffhaltigen extractiven Bestandtheilen des rohen Weinsteins bestehen.

GRAPHITES.

Synonyme. Plumbago. *Graphite, Plombagine.* Graphit, Reissblei, Wasserblei.

§ 317. *Vorkommen und Reinigung.* Der Graphit ist ein Erzeugniss des Mineralreiches, kommt theils schuppig, theils dicht vor, und wird gewöhnlich in Form von runden oder vierkantigen Stücken geschnitten in den Handel gebracht; er besitzt eine eisenschwarze bis dunkelgraue Farbe, Metallglanz, schwarzen glänzenden Strich, ein spec. Gewicht = 1,825, ist mild anzufühlen, undurchsichtig, widersteht allen Auflösungsmitteln und verbrennt nur äusserst schwer. Der reinste Graphit, welcher auch allein die nöthige Härte besitzt, um Zeichenstifte daraus schneiden zu können, ist der englische von Cumberland, doch enthält auch dieser noch 13—15 Procent fremde Gemengtheile (Talk- und Thonerde, Kieselsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd), welche demselben, nachdem er vorher fein gepulvert worden, durch Auskochen mit Salzsäure zum grössten Theil entzogen werden können. Die Kieselsäure, welche sich auf diesem Wege nicht entfernen lässt, muss durch Auskochen des mit Salzsäure erschöpften Pulvers mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron fortgeschafft werden. — Auch aus dem inländischen, zu weit niedrigerem Preise zu beziehenden Graphit kann auf gleiche Weise ein reines Präparat erzielt werden, nur ist es dann zweckmässig, das Pulver vor der Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln durch Abschlämmen mit Wasser schon zum grössten Theile von der Gangart zu reinigen.

Der gereinigte Graphit (Graphites depuratus) erscheint als ein dunkelstahlgraues, metallischglänzendes, mild anzufühlendes Pulver, und ist reiner Kohlenstoff, welcher durch seine Dichtigkeit und schwere Verbrennlichkeit unter allen Kohlenstoffarten dem Diamant am nächsten steht, auch fehlen demselben die die Pflanzen- und Thierkohle auszeichnenden Eigenschaften, Luft zu absorbiren, Farben und Gerüche zu zerstören und Fäulniss zu hindern, so dass die Heilkräfte eines so indifferenten Körpers wohl sehr problematisch sein dürften.

§ 318. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Graphit leicht am äussern Ansehen. — die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre, wobei es sich nur sehr wenig vermindert, weder Dampf noch Geruch von sich giebt, und die Kohle nicht beschlägt — das Gegentheil verräth ein künstliches Produkt aus Schwefelantimon, Schwefelblei u. d. m.;

b. durch vollkommene Unlöslichkeit in erwärmter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder beim Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak noch bei nachherigem Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Trübung erleidet — gegenfalls ist das Praeparat nicht gereinigt.

HYDRARGYRUM.

Hg = 1265,82.

Synonyme. Hydrargyrus, Mercurius, Argentum vivum. *Mercure, Argent vif.* Quecksilber, Mercur.

§ 319. *Vorkommen und Eigenschaften. a.* Das Quecksilber gehört zur Abtheilung der edelen Metalle, und kommt im Mineralreiche sowohl gediegen, als auch vererzt, besonders durch Schwefel, natürlicher Zinnober, vor. Es ist flüssig, fast silberweiss, wenig ins Bläuliche spielend, stark glänzend, geruch- und geschmacklos, besitzt bei + 4° ein spec. Gew. = 13,6 und verliert erst bei — 39° seinen flüssigen Zustand, zieht sich dabei stark zusammen, ist dann weich wie Blei, dehnsam, hämmerbar, erregt beim Berühren Brandblasen, besitzt ein spec. Gew. = 14,4. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 356° und destillirt über. Das spec. Gew. des Dampfes ist 6,978, das VG. folglich 632,91 oder = ½ MG. Wird das Sieden des Quecksilbers in einer offenen langhalsigen Phiole anhaltend unterhalten, so oxydiren sich die Quecksilberdämpfe zu rothem Oxyde, welches sich in krystallinischer Form an den Wänden des Gefässes niederschlägt, und also bereitet ehemals Mercurius praecipitatus per se genannt wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Quecksilber nicht, weder beim Stehen an der Luft, noch beim Schütteln damit; allein das gewöhnlich im Handel vorkommende, welches fast immer Beimischungen von fremden, leicht oxydirbaren Metallen enthält, bedeckt sich an der Luft mit einer dünnen, schwarzgrauen Haut, einem Gemeng von Oxyd und Metall, welches sich nach dem Wegnehmen stets wieder erneuert. Unreines Quecksilber sieht daher immer blind aus, läuft nicht reinlich über weisses Papier, sondern hinterlässt Schmutz, bildet nicht runde, sondern längliche Tropfen, ist weniger flüssig und hängt sich an. — Man reinigt das Quecksilber am einfachsten auf die Art, dass man es längere Zeit (6—12 Tage) mit einer Mischung aus ⅓ reiner Salpetersäure und 1 Theil Wasser, oder noch besser mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberoxydlösung unter öfterem Umschütteln warm digerirt. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man mittelst eines blanken Kupferbleches, worauf man einen Tropfen von der Flüssigkeit fallen lässt, ob sich noch Quecksilber darin aufgelöst findet. Ist diess der Fall, so trennt man das Metall mit Hilfe eines Trichters mit enger Mündung von der Flüssigkeit und wäscht es mit reinem Wasser wohl aus. Enthielt aber die Flüssigkeit kein Quecksilber, so muss eine neue Portion Salpetersäure oder Quecksilberlösung zugesetzt, und die Digestion fortgesetzt werden. Aus der Flüssigkeit kann man zuletzt das aufgelöste Quecksilber mittelst Kochsalzlösung als Calomel ausfällen.

b. Schüttelt man Quecksilber lange und anhaltend mit Luft, so wird es endlich in ein schwarzgraues Pulver verwandelt, welches indess nichts anderes ist, als ein Aggregat von äusserst feinen Quecksilberkügelchen, deren Zusammenfliessen durch eine, ein jedes Kügelchen umgebende, Luftschicht verhindert wird; solches fein zertheilte Quecksilber nannte man ehemals Aethiops per se. Etwas ähnliches

findet auch statt, wenn man das Metall mit irgend einem Pulver, welches keine chemische Wirkung darauf ausübt, zusammenreibt bis mit blossem Auge keine Metallkugeln mehr erkenntlich sind. Solche Zubereitungen, welche früher gebräuchlicher waren, als gegenwärtig, und für quecksilberoxydulhaltig gehalten wurden, waren unter anderen der Mercurius (s. Aethiops) alcalisatus aus Quecksilber und Kreide oder Magnesia, Mercurius gummosus aus Quecksilber und arabischem Gummi, Mercurius saccharatus aus Quecksilber und Zucker, Mercurius tartarisatus aus Quecksilber und Weinstein. Die graue Quecksilbersalbe, Unguentum Hydrargyri cinereum, enthält indess ausser metallischem Quecksilber noch etwas Quecksilberoxydul, und zwar um je älter, desto mehr. Wasser absorbirt Quecksilberdampf, wenn es damit eine Zeitlang gekocht wird; doch beträgt diess dem Gewichte nach so wenig, dass es durch Reagentien unmittelbar nicht erkannt werden kann. Diese Abkochung war ehemals unter dem Namen Aqua mercurialis (Eau des Négres) als Heimittel berühmt.

c. Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und sonstige Pflanzensäuren sind ohne Wirkung auf das Quecksilber; von der Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickoxydgas leicht aufgelöst, und zwar als Oxydul, wenn die Säure verdünnt und kalt, als Oxyd, wenn sie heiss und concentrirt in Ueberschuss angewandt wird, Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung auf das Quecksilber, in der Hitze löst sie es rasch, unter Entwickelung von schwefeliger Säure, zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul auf; in der Siedehitze entsteht schwefelsaures Quecksilberoxyd. Chlor und Jod vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Quecksilber zu Chlor- und Jodquecksilber. Schwefel schwieriger und nur bei Anwendung von Wärme. Kaustische Alkalien sind ohne Einwirkung. Mit vielen Metallen verbindet es sich leicht und bildet Legirungen, welche im Allgemeinen Amalgame genannt werden.

§ 320. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Quecksilber leicht am äusseren Ansehen. — Seine Reinheit bedingt die Abwesenheit jedes fremden Metalles, was sich ergiebt:

a. aus dem reinen Metallglanz;

b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen im Porzellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft;

c aus der vollständigen Unlöslichkeit in einer erhitzten Mischung aus einer Drachme Liq. Ferri muriatici oxydati und zwei Unzen Wasser, so dass die vom Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Aetzkalilauge in Uebermass heiss digerirt und dann vom Niederschlage abfiltrirt worden, bei nahherigem Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach dem Zusatz von Salzsäure irgend eine Trübung erleidet — ein dunkler Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser in der alkalischen Flüssigkeit würde Blei, ein weisser Zink zu erkennen geben, eine blassgelbe Trübung beim Ansäuern mit Salzsäure würde Zinn verrathen.

§ 321. *Quecksilberverbindungen.* *a.* Aus der oben angegebenen Wirkungsweise der Salpetersäure auf das Quecksilber ergiebt sich, dass es mit Sauerstoff zwei verschiedene Verbindungen, Oxydul $= Hg^2O$, und Oxyd $= HgO$, eingeht, welche beide mit Säuren auch zwei eigene Klassen von Salzen erzeugen, nämlich Quecksilber-

oxydulsalze (Sales hydrargyrosi) und Quecksilberoxydsalze (Sales hydrargyrici), deren Gegenwart in Auflösungen durch nachstehendes charakteristisches Verhalten gegen mehrere Reagentien unterschieden erkannt werden kann:

Schwefelwasserstoffwasser und *Schwefelammonium* bewirken in Oxydullösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag, Quecksilbersulfür, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, von Aetzkalilauge aber theilweise aufgenommen wird. — In Oxydlösungen entsteht bei geringem Zusatze des Reagens eine gelbbraune Trübung, welche beim Umschütteln weiss wird; bei weiterem Zusatze des Reagens geht der Niederschlag nach und nach in Gelb, Orange, Rothbraun, Graubraun und endlich ins vollkommene Schwarz über. Der weisse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit der in Auflösung befindlichen Quecksilberverbindung, der gefärbte Niederschlag ist ein Gemisch der weissen Verbindung mit schwarzem Schwefelquecksilber; der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfid, welches von Aetzkalilauge unbedeutend aufgelöst wird.

Aetzkaliflüssigkeit bringt in Oxydullösungen einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul) hervor, in Oxydlösungen, wenn sie kein Ammoniaksalz enthalten, einen blassgelben (Quecksilberoxydhydrat). Beide sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Aetzammoniak verhält sich gegen Oxydullösung wie Aetzkali, in oxydhaltiger bewirkt es einen weissen Niederschlag. Die Niederschläge sind ammoniakhaltige basische Salze.

Salzsäure und deren Salze erzeugen in Quecksilberoxydullösung noch bei 80000facher Verdünnung eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist, und durch Aetzammoniak schwarz gefärbt wird. — In Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, insofern nämlich das entstehende Chlorid gelöst bleibt.

Blausäure und *blausäurehaltige Körper* veranlassen in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten eine Fällung von metallischem Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers, während die Flüssigkeit Cyanquecksilber aufgelöst zurückhält. — Mit Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, weil das entstandene Quecksilbercyanid gelöst bleibt.

Jodkalium (Kali hydrojodicum) bringt in Quecksilberoxydullösungen einen grünlichgelben (Quecksilberjodür), in Quecksilberoxydlösungen einen rothen (Quecksilberjodid) und in oxyd- und oxydulhaltigen einen citrongelben (Quecksilbersesquijodid) Niederschlag hervor. Sämmtliche Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, der erstere unter Ausscheidung von Metall.

Schwefelsaures Natron bringt in Quecksilberoxydullösung einen weissen (schwefelsaures Quecksilberoxydul), in Oxydlösung einen gelben (basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd) Niederschlag hervor.

Phosphorsäure bringt in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung einen weissen (phosphorsaures Quecksilberoxydul), in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag hervor; in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung entsteht ebenfalls ein weisser, in überschüssiger Phosphor-

säure aber leicht löslicher Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd. Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verhält sich ähnlich.

d. Den beiden Oxyden des Quecksilbers entsprechen zwei Chlorverbindungen, Quecksilberchlorür (Kalomel § 327) und Quecksilberchlorid (Aetzsublimat § 224), ebenso zwei Jodverbindungen, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid (§ 333. 335), aber nur eine Cyanverbindung, Quecksilbercyanid (§ 331), welche dem Oxyd entsprechend zusammengesetzt ist. Von diesen Verbindungen sind nur das Quecksilberchlorid und das Quecksilbercyanid in Wasser löslich. Die Lösung des erstern zeigt gegen vorstehende Reagentien (die Glaubersalzlösung und die Phosphorsäure ausgenommen, welche Quecksilberchloridlösung unverändert lassen) genau dasselbe Verhalten, wie die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes; dagegen wird das Cyanquecksilber durch Alkalien nicht zerlegt, durch Schwefelwasserstoff aber sogleich schwarz niedergeschlagen unter Erzeugung von Blausäure, welche am Geruch erkennbar ist.

e. Ausserdem wird noch aus allen quecksilberhaltigen Flüssigkeiten ohne Unterschied durch viele Körper, welche eine starke Anziehung zum Sauerstoff äussern oder einer höheren Oxydation fähig sind, so unter andern durch leicht oxydable Metalle, wie Kupfer, Zink, Eisen, dann durch Phosphor, phosphorige Säure, schwefelige Säure, Ameisensäure, Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze, wenn sie in hinreichender Menge angewandt werden, das Quecksilber metallisch wieder hergestellt. Besonders ausgezeichnet in dieser Beziehung und zur Entdeckung geringer Mengen von Quecksilber in Flüssigkeiten vorzüglich geeignet, ist vor allen das erste der genannten Metalle, das

Kupfer. Bringt man nämlich von einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit einige Tropfen auf ein blankes Kupferblech, so bedeckt sich das Kupfer nach einiger Zeit, wenn auch nur eine sehr kleine Spur von Quecksilber vorhanden ist, mit einem grauen Ueberzuge, der mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung des Kupfers hervorbringt, welche durch Erhitzen wieder verschwindet. — Ein noch empfindlicheres Reductionsmittel Behufs der Entdeckung sehr geringer Spuren von aufgelöstem Quecksilber hat *J. Smithson* in Vorschlag gebracht, nämlich die

elektrische Kette. Man macht die zu prüfende Flüssigkeit durch einige Tropfen Salzsäure sauer, taucht darin eine einfache elektrische Kette, bestehend aus einem Eisendrath und einem darum gerollten Goldblättchen, und lässt das Ganze 2 bis 36 Stunden in gegenseitiger Berührung. Früher oder später färbt sich bei Vorhandensein von Quecksilber das Goldblättchen weiss. Um nun das gefällte Quecksilber isolirt zu erhalten, spült man die Kette mit Wasser ab, trocknet sie in gelinder Wärme, bringt sie dann dicht an den verengten Theil einer an beiden Enden offenen, 4 bis 5 Zoll langen, 1 Linie weiten Glasröhre, welche gegen das eine Ende zu in eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll lange verengerte Spitze ausgezogen ist, leitet hierauf einen Strom trockenen Wasserstoffgases durch die Röhre und erhitzt endlich die Stelle, wo die Probe liegt, bis zum Glühen. Das Quecksilber wird sich nun im engern Theile der Röhre in Gestalt eines grauen Anfluges ablagern

und sich beim Reiben mit einem Glasstabe zu, dem bewaffnetem Auge sichtbare, Metallkügelchen vereinigen.

d. Auch auf trockenem Wege können die Quecksilberverbindungen im Allgemeinen, wenn sie in Substanz vorliegen, leicht erkannt werden. Man mengt die Probe mit trockener Soda, schüttet das Gemeng in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, bedeckt es eine Linie hoch mit trockener Soda und erhitzt die Stelle von oben herab über der Weingeistlampe bis zum Glühen — das Quecksilber, wenn es vorhanden, sublimirt im kälteren Theile der Röhre als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht bei Berührung mit einem Glasstabe sichtbare Quecksilberkügelchen sich bilden.

HYDRARGYRUM BROMATUM.

Das Brom geht wie die übrigen Haloide mit dem Quecksilber zwei Verbindungen ein, welche in neuer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen worden sind, und zuweilen sehr unrichtig als Hydrargyrum bromicum und hydrobromicum bezeichnet werden, nämlich:

1. Hydrargyrum bromatum mite s. insolubile.

$HgBr = 1754,97.$

Synonyme. Brometum hydrargyrosum, fälschlich Hydrargyrum oxydulatum hydrobromicum. *Protobromure de Mercure.* Quecksilberbromür, fälschlich bromwasserstoffsaures Quecksilberoxydul.

§ 322. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese dem Quecksilberoxydul und dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechende Verbindung wird gewonnen, indem man salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit so lange in eine Auflösung von Bromkalium in der 10fachen Wassermenge einträgt, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, wobei es jedoch besser ist, das Bromkalium etwas vorwalten zu lassen, als umgekehrt, weil sonst in solchem Falle leicht eine Verunreinigung des Präparats mit basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz eintreten könnte. Indem man etwa $\frac{1}{20}$ von der Bromkaliumlösung bei Seite stellt, und dieses nach der vollständigen Ausfällung dem Gemisch zusetzt, ist es leicht, diese Bedingung zu erfüllen. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gut ausgesüsst und getrocknet.

Das Quecksilberbromür ist ein weisses, schweres Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, in Wasser, Weingeist und Säuren unlöslich, in der Hitze ohne Zerlegung sublimirbar, enthält in 100 Theilen 72,13 Quecksilber und 27,87 Brom und wird an seinem Verhalten beim Erhitzen mit Soda in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erkannt. — Das erhitzte Gemeng giebt ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber; der untere Theil der Röhre wird abgeschnitten, sammt dem Glührückstand zerrieben, und das Pulver in einem Probircylinder von weissem Glase mit Chlorwasser übergossen: die Flüssigkeit färbt sich gelbroth oder gelb.

II. Hydrargyrum bromatum corrosivum s. solubile.

$Hg\ Br^2 = 2244{,}13.$

Synonyme. Brometum hydrargyricum. fälschlich Hydrargyrum oxydatum hydrobromicum. *Deuto-bromure de Mercure.* Quecksilberbromid, bromwasserstoffsaures Quecksilberoxyd.

§ 323. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Quecksilberbromid entspricht in seiner Zusammensetzung und giftigen Wirkung dem Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und wird nach *Mohr's* Angabe am besten folgendermaassen bereitet: man bringt in eine Flasche mit Glasstöpsel 3 Unzen Wasser, darauf 3 Drachmen Brom und ½ Unze reines Quecksilber, verschliesst die Flasche und schüttelt anhaltend, bis alles Quecksilber verschwunden ist. Hierauf giesst man den Inhalt in eine Porcellanschaale, spült die Flasche mit etwas reinem Wasser nach, erwärmt die Flüssigkeit bis zum Sieden, um sie zu concentriren und den geringen Ueberschuss von Brom zu entfernen, und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Quecksilberbromid in silberglänzenden, dünnen Blättchen oder plattgedrückten vierseitigen Säulen, worin auf dieselbe Menge Quecksilber doppelt soviel Brom, als im Bromür enthalten ist. Es schmilzt in der Hitze und verdampft unzersetzt, ist in 5 Theilen heissen, viel weniger in kaltem Wasser löslich, in Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Die Auflösungen röthen Lakmuspapier und schmecken widerlich scharf, metallisch.

Man erkennt das Quecksilberbromid in ähnlicher Weise, wie das vorhergehende.

HYDRARGYRUM CHLORATUM CORROSIVUM.

$Hg\ Cl^2 = 1708{,}47.$

Synonyme. Chloretum hydrargyricum, Perchloridum s. Bichloretum s. Deutochloruretum Hydrargyri, Murias Hydrargyri corrosivus s. acerrimus, Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Hydrargyrum oxydatum muriaticum, Hydrargyrum perchloratum. *Deutochlorure de Mercure, Sublimé corrosif.* Quecksilberchlorid, Aetzsublimat.

§ 324. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Quecksilberchlorid, gewöhnlich Aetzsublimat genannt, wird in chemischen Fabriken auf trocknem Wege aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz (Natriumchlorid) durch Sublimation gewonnen, wobei einerseits schwefelsaures Natriumoxyd (Glaubersalz) und andererseits Quecksilberchlorid entsteht, nämlich:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd		Natriumchlorid		Schwefelsaures Natron		Quecksilberchlorid
$HgO\ SO^3$	+	$Na\ Cl^2$	=	$NaO\ SO^3$	+	$Hg\ Cl^2$.

Es kann auch unmittelbar auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure, wobei zwischen beiden Körpern ein Wechseltausch der Bestandtheile stattfindet, erhalten werden.

Es besteht in 100 Theilen aus 74,1 Quecksilber und 25,9 Chlor, enthält demnach weder Sauerstoff noch Wasserstoff in seiner Mischung und wird nur mit Unrecht auch salzsaures Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum muriaticum) genannt.

Das Aetzsublimat krystallisirt in farblosen, vierseitigen, prismatischen Säulen oder zarten Nadeln, gewöhnlich kommt es aber in Fragmenten von schüsselförmigen weissen Broten, welche durchscheinend sind, einen muscheligen Bruch und mattweisen Strich darbieten, das spec. Gew. ist = 5,43; es ist geruchlos, schmeckt scharf, ätzend, widerlich metallisch, wirkt höchst giftig. Es löst sich in 16 kaltem und 3 kochendem Wasser, in 2½ kaltem Weingeist und 3 Aether auf. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier, färben Veilchensaft grün und werden vom Sonnenlicht unter Absatz von Kalomel zersetzt und wirken dann auf Veilchensaft wie eine Säure. Zusätze von Salmiak, Kochsalz oder überhaupt von einem salzsauren Salze und selbst Salzsäure vermehren die Auflöslichkeit des Aetzsublimats in Wasser bedeutend, indem leichtlösliche Doppelsalze entstehen, und verhindern die Zersetzung durch das Licht, so wie sie auch überhaupt die Zersetzung des Aetzsublimats durch viele organische Substanzen, als Zucker, Gummi, Stärkemehl, wo nicht ganz verhindern, doch mindestens sehr verzögern. In der preussischen Pharmacopöe wird mit dem Namen Liquor Hydrargyri muriatici corrosivi *) eine Auflösnng aus gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und Chlorammonium (Salmiak) in 480 Th. Wasser bezeichnet. In dieser Flüssigkeit sind Aetzsublimat und Salmiak in chemischem Verbindungszustande enthalten, nämlich als chlorquecksilbersaures Chlorammonium, eine Verbindung, welche im krystallisirten Zustande auch unter dem Namen Sal Alembroth s. Sapientiae bekannt ist. Sie ist von der einfachen Sublimatauflösung besonders darin unterschieden, dass sie durch Kalkwasser, überhaupt durch ätzende und kohlensaure Alkalien, nicht rothbraun, sondern weiss gefällt wird. —

Bei richtiger Bereitung ist die Beschaffenheit dieser Flüssigkeit von der Art, dass, wenn man eine Unze davon mit genau einer halben Drachme von einer genau bereiteten Auflösung von 1 Theil trocknem kohlensauren Kali in 59 Theilen reinem Wasser vermischt, dann abfiltrirt und zu dem Filtrate abermals von der alkalischen Lösung zusetzt, — keine weitere Trübung entsteht, gegenfalls ist der Gehalt an Quecksilberchlorid grösser.

§ 325. *Zersetzungen, denen das Aetzsublimat unterworfen.* Kaustische fixe Alkalien (Kali, Natron, Kalk) in geringer Menge zu einer verdünnten Auflösung von Aetzsublimat in Wasser gesetzt bringen darin einen rothbraunen, aus Quecksilberoxyd und Aetzsublimat bestehenden Niederschlag hervor, welcher durch weitern Zusatz des Fällungsmittels hellgelb wird, sich in Oxydhydrat umwandelnd. So lange der Niederschlag noch rothbraun erscheint, hält die Flüssigkeit noch Aetzsublimat und Quecksilberoxyd gelöst; wenn der Niederschlag hellgelb geworden, aber nicht mehr; sie enthält dann nur noch etwas salzsaures Alkali und eine ganz geringe Menge Quecksilberoxyd in

*) Der Liquor mercurialis von *van Swieten* (Liquor siphyliticus Turneri, Mixtura mineralis Suecorum) ist eine Auflösung von 1 Theil Aetzsublimat in einer Mischung aus 960 Wasser und 192 Weingeist. Der Pariser Codex lässt ihn bereiten durch Auflösen von 1 Theil Aetzsublimat in 1000 Theilen einer Mischung aus 900 Wasser und 100 Weingeist.

Auflösung. Ein Zusatz von Zucker, Gummi, Quittenschleim oder Honig zu der Sublimatlösung verhindert die Fällung von Quecksilberoxyd beim Hinzumischen des Alkalis, z. B. des Kalkwassers, doch setzt sich nach längerer Zeit ein grauer Bodensatz ab, welcher aus Kalomel und metallischem Quecksilber besteht, und welcher auch ohne den Zusatz des Alkalis entstanden sein würde, nur weit langsamer. Wenn das Alkali sogleich anfänglich zu der Sublimatlösung zugesetzt wird, so wird der einmal entstandene Niederschlag durch spätern Zusatz eines der genannten organischen Stoffe nicht wieder aufgelöst, geht aber nach einiger Zeit aus dem Gelben in das Graue über. Enthält die Sublimatauflösung gleichzeitig ein Ammoniaksalz, so ist der durch Alkali hervorgebrachte Niederschlag nicht gelb, sondern weiss. Kohlensaure fixe Alkalien, eben so Borax bringen in Sublimatauflösung rothbraune Niederschläge hervor, welche Verbindungen von Aetzsublimat mit Quecksilberoxyd in abweichenden Verhältnissen sind, bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Ammoniaksalzes aber weisse. — Kaustisches und kohlensaures Ammoniak bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak in geringer Menge löslich ist, und dessen Entstehen durch die Gegenwart einer organischen Substanz mehr oder weniger verhindert wird. — Alkaliseife (Sapo medicatus) zerlegt die Sublimatauflösung und bewirkt einen Niederschlag, welcher eine in Wasser unlösliche Quecksilberoxydseife ist. — Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien und Jodkalium verhalten sich gegen eine Auflösung von Aetzsublimat wie oben § 321 angegeben; durch die Mitanwesenheit organischer Substanzen wird das äussere Ansehen der Niederschläge mannigfaltig modificirt. — Eine Auflösung von salpetersaurem Silber bringt mit Aetzsublimat einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber hervor, und die Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Quecksilberoxyd. — Gallustinctur ist ohne Wirkung, eben so schwefelsaure, salpetersaure, phosphorsaure und essigsaure Alkalien. — Metallisches Quecksilber entzieht der Sublimatauflösung allmälig alles Sublimat, sich damit in Kalomel umwandelnd, welches sich als ein graues Pulver am Boden des Gefässes ansammelt. Die graue Farbe wird durch fein eingemengtes regulinisches Quecksilber bedingt. — Wird Aetzsublimatlösung auf blankes metallisches Kupfer getröpfelt, so bedeckt sich dieses mit einem weisslichgrauen Ueberzuge, und die Oberfläche des Metalles erscheint beim Reiben mit Papier silberglänzend. — Metallsalze, deren Basis einer höheren Oxydation fähig ist, z. B. Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze, scheiden aus der Sublimatauflösung anfänglich Kalomel, und endlich, wenn sie in hinreichender Menge zugesetzt werden, regulinisches Quecksilber ab. — Mineralsäuren sind selbst im concentrirten Zustande ohne Einwirkung.

In über Vegetabilien abdestillirten Wässern aufgelöst, erleidet das Aetzsublimat allmälig eine Reduction zu Kalomel oder metallischem Quecksilber, wenn gleichzeitig Einwirkung des Sonnenlichtes stattfindet; die Flüssigkeit röthet dann Veilchensaft. Dasselbe findet statt, wenn zu der Auflösung von Sublimat in reinem Wasser Gummi, Zucker, Zuckersäfte, Pflanzenschleim, vegetabilische Extracte zugesetzt werden; ein Zusatz von Salmiak oder Kochsalz hemmt die Zersetzung. In

Burgunderwein verursacht das Aetzsublimat Anfangs keine Trübung, doch tritt auch hier die eben bemerkte Reduction allmälig ein.

Unter allen organischen Substanzen übt aber das Eiweiss eine merkwürdige Einwirkung auf das Aetzsublimat aus, welche Veranlassung gegeben hat, darin ein besonderes wirksames Gegengift bei Sublimatvergiftungen aufzufinden. Setzt man zu einer Sublimatauflösung in Wasser aufgelöstes Eiweiss zu, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, welcher eine Verbindung von Eiweiss und Quecksilberoxyd ist, während die Flüssigkeit freie Salzsäure enthält. 100 Theile frisches Eiweiss fällen 2 Theile in Wasser aufgelösten Sublimats vollständig aus; der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, in geringer Menge löslich in überschüssigem Eiweiss, leicht löslich in reinen und kohlensauren Alkalien, ebenso in Auflösungen von Kochsalz und Salmiak, und kochsalzhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Fleischbrühe. Metallisches Kupfer scheidet das Quecksilber aus diesen Auflösungen eben so leicht aus, wie aus einer sauren. Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung braun oder schwarz, doch scheidet sich das gebildete Schwefelquecksilber nur sehr langsam ab. — Dem thierischen Eiweiss ähnlich verhält sich das vegetabilische Eiweiss und der in den Samen der Cerealien enthaltene Pflanzenleim oder Kleber (Gluten), und alle vegetabilischen Körper, welche diese Stoffe enthalten, als frische Pflanzensäfte, Samenemulsionen, die verschiedenen Mehlarten, die Mica panis. Nach *Taddei* machen 25 Gr. frischer oder 23 Gr. trockener Kleber, ebenso 5 — 600 Gr. Mehl 1 Gr. Aetzsublimat für den Thierkörper ungiftig. Gewöhnlich bedient man sich des letzteren als Einhüllungsmittel des Sublimats bei dessen arzneilicher Anwendung in Pillenform; weit zweckmässiger und sicherer ist aber zu gleichem Behufe das reine Amylum mit einem geringen Zusatze von Kochsalz. Amylum an und für sich wirkt nur sehr langsam zerlegend auf das Sublimat ein, Kochsalz hemmt durch seine Neigung, mit dem Sublimat eine chemische Verbindung einzugehen, auch diese langsame Zerlegung und bewirkt ausserdem, dass die Pillen ihre Leichtlöslichkeit beibehalten*).

---

*) *Pagenstecher* hat viele Versuche angestellt, in der Absicht den Einfluss kennen zu lernen, welchen mehrere organische Substanzen, mit denen das Sublimat in Verbindung verordnet zu werden pflegt, auf dieses ausüben. Ich theile hier einige derselben mit, da die Kenntniss der erhaltenen Resultate für den practischen Arzt nicht ohne Interesse sein dürfte.

Rad. Althaeae. Eine Unze Eibischaufguss (1 : 8) mit 4 Gran Sublimat in Wasser gelöst zusammengebracht, brachte sogleich keine auffallende Veränderung hervor. Nach einer Stunde trat Trübung ein und es setzte sich nach und nach ein lockerer gelblichbrauner Niederschlag ab. Die abgegossene klare Flüssigkeit gab mit Kalkwasser noch einen gelben Niederschlag und Aether entzog derselben noch etwas Sublimat. Der Niederschlag enthielt Kalomel, aber kein Quecksilberoxyd.

Stip. Dulcamarae. Eine Unze des braungelben Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatauflösung (1 : 60) vermischt, wurde schon nach wenigen Minuten trübe, und es lagerte sich ein Niederschlag ab, welcher sich allmälig vermehrte. Die Flüssigkeit erschien dann nur noch sehr blass gefärbt, enthielt aber noch unverändertes Sublimat. Der Niederschlag enthielt Quecksilberoxyd und Kalomel.

Rad. Glycyrrhizae. Eine Unze des braunroth gefärbten Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatsolution vermischt, wurde bald trübe. Die abgelagerte Flüssigkeit hatte nach 24 Stunden eine hellere Farbe angenommen, enthielt aber noch unzersetztes Sublimat. Der Bodensatz enthielt Quecksilberoxyd und Kalomel.

Auch mit dem thierischen Faserstoffe und dem organischen Gewebe überhaupt geht das Aetzsublimat eine unlösliche Verbindung ein, wodurch diese Stoffe die Fähigkeit erhalten, der Verwesung zu widerstehen. Man bedient sich daher des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat ihn auch mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen vor der Fäulniss zu bewahren, indem

---

Rad. Columbo. Eine Unze des ziemlich dunkel gefärbten Aufgusses mit einer halben Unze Sublimat vermischt, trübte sich erst nach 48 Stunden, und es setzte sich ganz allmälig ein hell schmutziggelber Niederschlag in äusserst geringer Menge ab, derselbe enthielt kein Quecksilberoxyd und nur sehr wenig Kalomel. Die Flüssigkeit war um vieles heller geworden und durch Reagentien war darin noch ein bedeutender Sublimatgehalt nachzuweisen.

Cortex Quercus. Eine Unze des dunkelbraunen Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatauflösung vermischt, trübte sich bald. Nach einigen Stunden hatte sich ein röthlichbrauner, ziemlich reichlicher Niederschlag abgeschieden, welcher Quecksilberoxyd und auch Kalomel enthielt. Die Flüssigkeit war noch sublimathaltig.

Rad. Saponariae. Der Aufguss gab durch Vermischung mit Sublimatauflösung auch nach 6 Stunden noch keine Veränderung zu erkennen.

Rad. Sassaparillae Anderthalb Unzen des dunkelbraunen Aufgusses mit 3 Drachmen Sublimatauflösung vermischt, blieben Anfangs unverändert. Nach einer Stunde erfolgte Trübung und nach 3 Stunden ein dunkelbrauner Niederschlag. Die Flüssigkeit war um Vieles heller, zeigte aber noch einen nicht unbedeutenden Sublimatgehalt. Das Abgelagerte enthielt nur sehr wenig Kalomel

Cort. Chinae. Der weissgelbe Aufguss gab mit Sublimatauflösung augenblicklich einen bedeutenden röthlich-weissen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit war kaum merklich gefärbt und Reagentien gaben darin keine oder doch nur höchst schwache Spuren eines Quecksilbergehaltes zu erkennen. Der Niederschlag enthält alles Quecksilber im Zustande von Oxyd.

Rad. Graminis. Der hellbraune vollkommen durchsichtige Aufguss trübte sich erst nach einer Stunde und es bildete sich allmälig ein gelblich weisser Absatz, welcher sich im Wesentlichen wie Kalomel verhielt. Die Flüssigkeit hielt noch etwas Quecksilber zurück.

Lignum Quassiae. Der Aufguss zersetzte das Aetzsublimat ebenfalls nur sehr langsam.

Zucker, Gummi, Quittenschleim zersetzten die Sublimatauflösung um so langsamer, je reiner sie angewandt wurden. So zeigte ein Gemisch aus anderthalb Unzen eines kaltbereiteten und wasserklaren Quittenschleims und einer Auflösung von 2 Gran Aetzsublimat in einer halben Unze Wasser nach 8 Tagen noch keine Veränderung.

Brotkrume. Zwei Drachmen weisse Brotkrume gaben mit 6 Granen Aetzsublimat und einer hinlänglichen Menge Wasser eine Pillenmasse, woraus nach dem völligen Austrocknen Aether fast allen angewandten Sublimat wieder aufnahm.

Succus Liquiritiae und Aetzsublimat in demselben Verhältnisse, wie im Vorhergehenden angewandt, lieferten eine Pillenmasse, woraus Aether kein Sublimat aufnahm; der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers reagirte sauer, enthielt aber kein Quecksilber.

Dieses abweichende Verhältniss des Lakritzensaftes von dem des Lakritzenaufgusses findet auch bei den andern Vegetabilien statt, wenn sie anstatt als Aufguss in Extractform angewandt werden und ist eine Folge der Veränderung, welche ersterer während des Verdampfens bis zur Extractdicke durch den Einfluss der höheren Temperatur und der atmosphärischen Luft erleidet.

Opium. Opiumaufguss schlägt die Sublimatauflösung vollständig nieder, so dass die abgegossene Flüssigkeit an damit digerirten Aether kein Sublimat abgiebt. Quajakharz liefert mit Gummischleim und Sublimat eine Pillenmasse, woraus Aether und Wasser keine Quecksilberverbindung aufnehmen. Das Sublimat ist vollständig in Kalomel umgewandelt

man sie einige Zeit vor dem Einkleiden in eine spirituöse Auflösung von Aetzsublimat eintränkt *).

§ 326. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Aetzsublimat in Substanz als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre ohne und mit Zusatz von Soda: für sich erhitzt schmilzt es und sublimirt vollständig; mit Soda erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in drei Theilen starken Weingeistes: ein geringer weisser Rückstand (Kalomel) findet gewöhnlich statt.

HYDRARGYRUM CHLORATUM MITE.

$Hg^2 Cl^2 = 2974,30.$

Synonyme. Hydrargyrum muriaticum mite Ph. Bor., Chloretum hydrargyrosum, Murias Hydrargyri mitis, Hydr. protochloratum, Mercurius dulcis, Calomelas (Panacea mercurialis, Panchymagogum minerale, Aquila coelestis s. alba, Filius Majae, Manna metallorum, Leo mitigatus). *Protochlorure de Mercure, Mercure doux Sublimé doux.* Quecksilberchlorür, versüsstes Quecksilbersublimat, Calomel.

§ 327. *Bereitung.* Man bereitet dieses wichtige Arzneimittel sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege und unterscheidet in den Officinen daher auch Calomelas via sicca und C. v. humida paratum. Doch herrscht in chemischer Beziehung zwischen beiden Präparaten nicht die geringste Verschiedenheit, und wenn rücksichtlich der Wirksamkeit eine solche wirklich beobachtet worden ist, so hatte sie gewiss nur in dem verschiedenen Grade der mechanischen Zertheilung ihren Grund, welche bei dem auf trockenem Wege gewonnenen Präparat nicht so leicht und in so hohem Grade erzielt werden kann. — Diese beiden Bereitungsweisen sind folgende:

a. auf trockenem Wege. 3 Theile reines Quecksilber und 4 Theile Quecksilberchlorid werden möglichst genau mit einander vermengt, indem man, um das gefahrbringende Stäuben zu verhüten, die Masse dann und wann mit Weingeist anfeuchtet. Das Gemenge wird nun entweder in eine Retorte mit kurz abgesprengtem Halse oder in gewöhnliche grüne Arzneigläser geschüttet, und zwar so, dass die Gefässe nur zur Hälfte damit angefüllt sind. Die Mündung der Retorte wird mit einem lose schliessenden Kreidestöpsel verschlossen, die Mündung der Medicingläser aber am zweckmässigsten mit Salbenkruken ähnlichen Gläsern, deren Oeffnungsrand nach einwärts rinnenförmig umgebogen ist, überdeckt, damit sich das entweichende Metall und das Chlorid sammeln kann. Man setzt die Gefässe in ein zweckmässiges Sandbad, umgiebt sie bis an den Hals mit Sand und erwärmt nun das Sandbad allmälig soweit, bis weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, entfernt man behutsam den Sand bis

*) Ein wohlfeileres und minder gefährliches Aufbewahrungsmittel ist folgendes: Man nimmt 6 Theile Alaun und 3½ Theile Salpeter, löst jedes für sich in 128 Theilen kochenden Wassers, vermischt beide Auflösungen, und stellt durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit ab, und bewahrt sie zum Gebrauch auf.

fast zum Niveau des Gemisches und fährt mit Unterhaltung eines starken Feuers fort, bis auf dem Boden der Gefässe nichts mehr sichtbar ist. Man nimmt nun das noch sehr heisse Gefäss heraus und umhüllt es mit einem feuchten kalten Lappen, wodurch das Glas zerspringt und leicht von dem Sublimat abgenommen werden kann. Letzteres wird von dem etwa anhängenden metallischen Quecksilber sorgfältig gereinigt und auf dem Präparirsteine zum feinsten Pulver zerrieben, dieses aber wiederholt mit destillirtem Wasser ausgesüsst, bis das durch doppeltes Papier filtrirte Aussüsswasser durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas nicht die geringste Färbung oder Trübung erleidet.

Der Vorgang bei obiger Operation besteht ganz einfach darin, dass 1 MG. Quecksilberchlorid durch Aufnahme von noch 1 MG. Quecksilber in Quecksilberchlorür umgewandelt wird, nämlich:

$$\underset{Hg\,Cl^2}{\underline{\text{Quecksilberchlorid}}} + \underset{Hg}{\underline{\text{Quecksilber}}} = \underset{Hg^2\,Cl^2.}{\underline{\text{Quecksilberchlorür}}}$$

Die Materialien müssen innig vermengt sein, damit davon so wenig als möglich unvereinigt sich verflüchtige, gänzlich ist es aber doch nicht zu vermeiden, daher im oberen Theile des Gefässes immer ein grauer Anflug von metallischem Quecksilber und ein weisser Anflug von Quecksilberchlorid sichtbar ist. In früheren Zeiten glaubte man, dass das Quecksilberchlorür durch wiederholte Sublimationen immer mildere Eigenschaften erlange, insofern als die Verbindung immer inniger werde, und man belegte solche wiederholt sublimirte Präparate je nach der Anzahl von Sublimationen, welche sie erlitten, mit den Eingangs erwähnten abentheuerlichen Namen. Allein dass der dadurch beabsichtigte Zweck nicht erreicht wurde, geht daraus hervor, dass auch das reinste Quecksilberchlorür bei der Sublimation eine spurweise Entmischung erleidet und Anflüge von Metall und Quecksilberchlorid liefert.

b. auf nassem Wege. Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege durch Fällung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mittelst Kochsalz, findet man bereits in *Boerhave's* Elementis Chemiae angegeben, wo das Präparat Mercurius präcipitatus albus genannt wird, was daher nicht mit dem verwechselt werden darf, was gegenwärtig fast allgemein diesen Namen führt. Auch *Spielmann* in seiner Pharmacopoea universalis hat das gefällte Quecksilberchlorür unter gleichem Namen mit dem Synonyme Mercurius cosmeticus Suecorum aufgenommen. —

Die Darstellung wird am zweckmässigsten folgendermaassen ausgeführt: 1 Theil Chlornatrium (Kochsalz) wird in der 4fachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung in ein geräumiges glasirtes irdenes Gefäss filtrirt und in das Filtrat unter fortdauerndem Umrühren 40 Th. salpetersaure Quecksilberoxydullösung von der in § 340 angegebenen Concentration, worin daher sehr nahe 3 Theile Quecksilber enthalten sind, eingetragen. — Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht salpetersaures Natron und Quecksilberchlorür, welches in Gestalt eines schweren weissen Pulvers sich ausscheidet;

$$\underset{Hg^2O\,N^2O^5}{\underline{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul}}} + \underset{Na\,Cl^2}{\underline{\text{Kochsalz}}} = \underset{NaO\,N^2O^5}{\underline{\text{Salpetersaures Natron}}} + \underset{Hg^2\,Cl^2.}{\underline{\text{Calomel}}}$$

Dadurch, dass man die Quecksilberlösung in die Kochsalzlösung

einträgt, wird die Fällung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul, und durch die grosse Verdünnung die Bildung von Quecksilberchlorid verhindert.

Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit schnell ab, und wäscht den Bodensatz wiederholt so oft aus, bis das Aussüsswasser blaues Lakmuspapier unverändert lässt. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf ein Filter und trocknet ihn in einem Spahnsieb über weissem Fliesspapier vollends aus.

§ 328. *Eigenschaften.* Das Kolomel enthält auf dieselbe Menge Quecksilber nur halb so viel Chlor als das Aetzsublimat, nämlich in 100 Theilen 85,09 Quecksilber und 14,91 Chlor. Sublimirt erscheint es in zarten, weissen, vierseitigen, pyramidalen Säulen, gewöhnlicher in derben schüsselförmigen Stücken von krystallinischem Gefüge, concentrisch-fasrigem Bruche, gelbem Strich, spec. Gew. = 7,7, ist geruch- und fast geschmacklos. Das präparirte ist ein schweres weisses Pulver mit einem kleinen Stich ins Gelbe. Das präcipitirte ist ein blendend weisses Pulver, welches durch Schlagen zwischen zwei harten Körpern ebenfalls jenen gelben Stich erhält. Es wird am Tageslichte grau, ist in Wasssr, Weingeist, Aether und Säuren unlöslich, verflüchtigt sich beim Erhitzen gänzlich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt, indem dabei ein kleiner Theil in Aetzsublimat und metallisches Quecksilber zerlegt wird.

§ 329. *Zersetzungen, denen das Kalomel unterworfen.* Auch durch Kochen des Kalomels mit Salzsäure, Salmiak- und Kochsalzauflösung wird Aetzsublimat erzeugt und metallisches Quecksilber ausgeschieden; sogar blosses Wasser und Alkohol bringen bei anhaltendem Sieden eine ähnliche Wirkung hervor. — Chlor und Chloralkalien verwandeln das Kalomel in Aetzsublimat, ebenso Jod, bei gleichzeitiger Bildung von Jodquecksilber. — Blausäure und blausäurehaltige destillirte Wässer veranlassen die Bildung von Cyanquecksilber und Aetzsublimat; cyanhaltige Salze, z. B. Kali borussicum, erzeugen damit ebenfalls Cyanquecksilber. — Kaustische und kohlensaure fixe Alkalien zersetzen das Kalomel und verwandeln es theilweise in schwarzes Oxydul. Kohlensaure Erden (Conchae praeparatae, Magnesia alba) bringen bei Gegenwart von Wasser dieselbe Wirkung hervor, doch viel langsamer. Kohlensaures und ätzendes Ammoniak verwandeln das Kalomel in ein schwarzgraues Pulver, welches nach *Kane* eine Verbindung aus Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ($= Hg^2Cl^2 + Hg^2N^2H^4$) ist und ehemals unter dem Namen Mercurius cinereus Saunderi officinell war. — In einem Gemeng aus Goldschwefel oder Kermes und Kalomel (Pulvis alterans Plumeri) findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Wechselwirkung statt, das Gemenge wird grau, an der Luft feucht durch Bildung von Schwefelquecksilber und Chlorantimon, es wirkt nun heftig brechenerregend. Schwarzes Schwefelantimon, eben so auch reiner Schwefel sind ohne Wirkung.

§ 330. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kalomel als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe ohne und mit Soda. Für sich erhitzt, sublimirt es vollständig, ohne vorher zu

schmelzen; mit Soda erhitzt giebt es metallisches Quecksilber. — Die untadelhafte Beschaffenheit bedingt:

a. eine vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech — das auf trockenem Wege gewonnene und dann durch Präpariren auf dem Reibestein feinzertheilte Präparat hinterlässt jedoch immer einen geringen fixen Rückstand, welcher von dem Präparirstein herrührt; die Menge desselben beträgt aber immer sehr wenig, und man wird leicht einen solchen Rückstand von einer absichtlich beigemischten fixen Substanz unterscheiden können;

b. eine vollkommene Abwesenheit von Aetzsublimat, wovon man sich folgendermaassen überzeugt. Man übergiesst in einem passenden Arzneiglase eine Drachme des zu prüfenden Kalomels mit der 8fachen Menge reinen Alkohols, schüttelt das Ganze durch 10 Minuten anhaltend untereinander, giesst es darauf auf ein doppeltes Filter, und prüft das Filtrat portionweise mit Schwefelwasserstoffwasser und mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber — bei Abwesenheit von Sublimat bleiben beide genannte Reagentien ohne Wirkung gegenfalls bringt ersteres eine dunkle, letzteres eine weisse Trübung hervor;

c. vollständige Unlöslichkeit in verdünter reiner Essigsäure. Man übergiesst in einem Arzneiglase eine Drachme des Kalomels mit einem Gemisch aus einer halben Unze concentrirten Essigs und eben so viel destillirten Wassers, schüttelt das Ganze 10 Minuten lang durch einander, filtrirt dann durch doppeltes Fliespapier und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser auf Quecksilber, mit Silberauflösung auf Salzsäure, mit concentrirter rectificirter Schwefelsäure, wozu man einige Tropfen einer gesättigten Auflölung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugefügt, auf Salpetersäure. — Die Gegenwart von Quecksilber in der essigsauren Flüssigkeit würde bei gleichzeitigem Vorhandensein von Salzsäure eine Verunreinigung des Präparats entweder mit Aetzsublimat oder mit weissem Präcipitat, und bei gleichzeitigem Vorhandensein von Salpetersäure eine Verunreinigung mit basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz zu erkennen geben.

HYDRARGYRUM CYANATUM.

$Hg\,Cy^2 = 1593{,}10.$

Synonyme. Cyanetum s. Cyanuretum hydrargyricum, Hydrargyrum hydrocyanicum s zooticum s. borussicum s. cyanogenatum. *Cyanure de Mercure* ou *mercurique*, *Prussiate de Mercure.* Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid, Blaustoffquecksilber, blausaures Quecksilber.

§ 331. *Bereitung und Eigenschaften.* Man übergiesst in einem passenden Glase mit weiter Mündung 2 Theile fein zerriebenes Quecksilberoxyd mit 25 Theilen destillirtem Wasser, und leitet das sich aus 4 Theilen krystallisirtem Blutlaugensalz mittelst $1\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure, welche mit der doppelten Wassermenge verdünnt wird, entbindende Cyanwasserstoffgas hinein. Man befördert durch zuweiliges Umschütteln die Auflösung des Quecksilberoxyds, filtrirt endlich die Flüssigkeit, um die etwa darin schwimmenden Staubtheilchen zu entfernen, und lässt sie an einem warmen Orte langsam zur Krystallisation verdampfen. — Bei diesem Processe verbindet sich der Sauerstoff des Metalloxydes mit dem Wasserstoffe der Blausäure zu Wasser, und das Cyan tritt an das Metall, damit Cyanquecksilber erzeugend, so dass demnach die erhaltene Verbindung nur mit Unrecht blausau-

res Quecksilber genannt werden kann, wie zuweilen geschieht, da sie weder Wasser- noch Sauerstoff als Bestandthele enthält, sondern in 100 Theilen aus 79,32 Quecksilber und 20,68 Cyan zusammengesetzt ist, auch beim Erhitzen in diese Bestandtheile zerfällt (vgl. S. 282. Anmerk.); die chemische Constitutionsweise entspricht der des Quecksilberoxydes, eine dem Quecksilberoxydul entsprechende Zusammensetzung, ein Quecksilbercyanür, existirt nicht.

Das Cyanquecksilber krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geruchlos, schmeckt scharf metallisch und langdauernd widerlich. Zuweilen erscheint es auch in kleinen nadelförmigen Krystallen, dann enthält es aber gleichzeitig Quecksilberoxyd aufgelöst, und die Auflösung in Wasser reagirt alkalisch. Es ist in 8 Theilen kaltem Wasser, etwas schwerer in Weingeist löslich, wird weder durch Schwefel- noch durch Salpetersäure zersetzt, wohl aber von Salzsäure unter Erzeugung von Blausäure und Aetzsublimat. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelquecksilber und gleichzeitig entsteht Blausäure, welche am Geruch erkannt werden kann. Mit Jodkalium giebt es einen rothen Niederschlag, welcher von einem Ueberschusse der einen, so wie der andern Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit augelöst wird. Kaustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung; blankes Kupfer verhält sich wie gegen die übrigen quecksilberhaltigen Auflösungen. — Das Cyanquecksilber verbindet sich mit vielen Cyan-, Chlor- und Jodalkalimetallen, auch mit vielen Sauerstoffsalzen, so mit chromsaurem und ameisensaurem Kali und mit salpetersaurem Silberoxyd, zu Doppelsalzen.

§. 332. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Cyanquecksilber als solches am schnellsten mittelst einer Auflösung von Zinnchlorür (salzsaurem Zinnoxydul), welches daraus Blausäure entwickelt und metallisches Quecksilber niederschlägt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche weder durch Salzsäure noch durch Aetzkali eine Trübung erleidet.

HYDRARGYRUM IODATUM.

Das Jod geht mit Quecksilber drei Verbindungen ein, welche in neuerer Zeit als Arzneimittel empfohlen worden sind und zuweilen fälschlich als hydrojodsaure Salze (Hydrargyrum hydrojodicum) bezeichnet werden.

I. Hydrargyrum iodatum viride.

$Hg^2J^2 = 4111,14.$

Synonyme. Hydrargyrum jodatum Ph. Hamb. Jodetum hydrargyrosum, Hydrargyrum oxydulatum hydrojodicum. *Protojodure de Mercure.* Quecksilberjodür, grünes Jodquecksilber.

§ 333. *Bereitung und Eigenschaften.* $4\frac{1}{2}$ Unze salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit von der in § 340 angebenen Stärke werden mit der 10fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, dazu eine

Auflösung von 5 Drachmen krystallisirtem essigsauren Natron und darauf eine Auflösung von 2 Drachmen Jodkalium in 8 Unzen destillirtem Wasser unter Umrühren zugefügt. Man fährt mit dem Umrühren eine Zeitlang fort, lässt dann den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und sammelt den Niederschlag in einem Filter, worauf man ihn mit destillirtem Wasser gut aussüsst und in gelinder Wärme zwischen Fliesspapier austrocknet. —

Bei diesem Prozesse findet zuerst zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul nnd dem essigsauren Natron und darauf zwischen dem essigsauren Quecksilberoxydul und dem Jodkalium ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, nämlich:

	Salpeters. Quecksilberoxydul.		Essigs. Natron.		Salpeters Natron.		Essigs. Quecksilberoxydul.
a.	$Hg^2O\ N^2O^5$	+	$NaO\ \bar{A}$	=	$NaO\ N^2O^5$	+	$Hg^2O\ \bar{A}$.
	Essigsaures Quecksilberoxydul.		**Jodkalium.**		**Essigsaures Kali.**		**Quecksilberjodür.**
b.	$Hg^2O\ \bar{A}$	+	KJ^2	=	$KO\ \bar{A}$	+	Hg^2J^2.

Man könnte auch unmittelbar die Jodkaliumlösung in die verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullflüssigkeit eintragen, aber es bildet sich dann durch die Wirkung der vorwaltenden Salpetersäure leicht etwas Sesquijodür, welches sich dem Jodür beimengt und dessen Farbe heller macht; durch die im Obigen vorgeschriebene Anwendung von essigsaurem Natron wird dieses vermieden.

Das Quecksilberjodür ist in seiner Zusammensetzung dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechend, enthält in 100 Theilen 61,77 Quecksilber und 38,23 Jod. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, weder in Wasser noch in Weingeist löslich, wird durch reine, kohlensaure und geschwefelte Alkalien, ebenso auch durch blausäurehaltige Substanzen zerlegt und zerfällt beim langsamen Erhitzen in Metall und Jodid.

II. Hydrargyrum iodatum citrinum.

$Hg^2I^3 = 4900{,}90$.

Synonyme. Jodetum sesquihydrargyrosum *Sesquijodure de Mercure.* Quecksilbersesquijodür, gelbes Jodquecksilber.

§ 334. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese Verbindung, worin auf dieselbe Menge Quecksilber ein halbmal mehr Jod als im Jodür enthalten, und wovon keine entsprechende Sauerstoff- und Chlorverbindung bekannt ist, wird ganz in ähnlicher Weise, wie die vorhergegehende bereitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass man in die Auflösung des Jodkaliums vor dem Zumischen derselben zur Quecksilberlösung noch 22½ Gr. Jod auflöst. —

Es ist ein schön citrongelbes Pulver, in Wasser, Weingeist und Kochsalzlösung unlöslich.

III. Hydrargyrum iodatum rubrum.

$HgJ^2 = 2845{,}32$.

Synonyme. Jodetum hydrargyricum, Hydrargyrum perjodatum s. bijodatum Ph. Hamb. *Deutojodure de Mercure.* Quecksilberjodid, rothes Jodquecksilber.

§ 335. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 17 Theile

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) in der 20fachen Menge destillirten Wassers und fügt dazu unter Umrühren eine Auflösung von 20 Th. Jodkalium in der 4fachen Wassermenge. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und Quecksilberjodid welches sich als ein schweres Pulver abscheidet, dessen anfänglich gelbe Farbe sehr bald in schön carmoisinroth übergeht. Es wird auf einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet. Wünscht man es krystallisirt zu erhalten, so löst man sowohl das Quecksilberchlorid als auch das Jodkalium in heissem alcoholisirtem Weingeist auf, vermischt beide Flüssigkeiten noch warm mit einander und lässt langsam erkalten. Das Quecksilberjodid, welches in heissem Weingeist viel löslicher ist, als in kaltem, scheidet sich während des Erkaltens zum grössten Theile krystallinisch aus.

Das Quecksilberjodid entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Wirkung dem Aetzsublimat, enthält in 100 Theilen 55,32 Quecksilber und 44,68 Jod, ist roth, in Wasser sehr wenig, leichter in Weingeist, Säuren und Alkalien löslich, ebenso in Auflösungen von Jodkalium, Kochsalz, Salmiak, Aetzsublimat und Quecksilberoxydsalzen. — Erhitzt man es, so wird es bei einer gewissen Temperatur gelb; stärker erhitzt, schmilzt es und sublimirt in gelben Krystallen, welche, bis zu einem gewissen Punkte erkaltet, plötzlich roth werden. Einzelne Krystalle erhalten sich längere Zeit; eine kleine Erschütterung derselben bewirkt aber die Umänderung der gelben Farbe in die rothe, womit gleichzeitig eine Formänderung verbunden ist, so dass demnach die Farbe mit der Krystallform in Beziehung steht. Mit vielen Salzen giebt das Quecksilberjodid krystallisirbare Doppelsalze in bestimmten Verhältnissen.

§ 336. *Erkennung* Man erkennt die Jodquecksilberverbindungen an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe, sie schmelzen und sublimiren in kleinen tafelförmigen Krystallen, die Anfangs gelb sind und beim Erkalten roth werden. Mit saurem schwefelsauren Kali gemengt und erhitzt, entwickeln sie violette Joddämpfe. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit.

HYDRARGYRUM NITRATUM.

§ 337. Die Salpetersäure liefert sowohl mit Quecksilberoxydul als auch mit Quecksilberoxyd Verbindungen, welche beide in flüssiger Form officinell sind und sich in ihrer Wirkung auf den Organismus eben so wesentlich unterscheiden wie Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd selbst. Die ehemals unter den Namen Mercurius liquidus. Mercurius nitrosus, Liquor Bellostii, Aqua mercurialis, Liquor Hydrargyri nitrici Ph. Bor. Edit. 3ae, welche in Folge ihrer Bereitungsweisen gemischte Auflösungen von Oxydul und Oxyd in schwankenden Verhältnissen waren, sind daher mit Recht aus den neueren Pharmocopöen verbannt und an deren Stelle die beiden genau geschiedenen oben erwähnten Auflösungen aufgenommen.

I. Liquor Hydrargyri oxydato-nitrici.

Synonyme. Liquor Hydrargyri s. Mercurii nitrici oxydati, Nitras hydrargyricus liquidus, Mercurius nitrosus calide paratus. *Nitrate liquide de Peroxyde de Mercure.* Salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit.

§ 338. *Bereitung und Eigenschaften.* Man zerreibt in einem Porcellanmörser mit Ausguss 1 Theil Quecksilberoxyd mit 2 Th. reinem Wasser möglichst fein und mischt nun in kleinen Portionen reine Salpetersäure so lange zu, bis alles rothe Pulver verschwunden. Man filtrirt hierauf durch weisses Fliesspapier in ein tarirtes Glas, bestimmt, nachdem die Flüssigkeit abgeflossen, das Gewicht, und spült endlich Mörser und Filter mit so viel reinem Wasser nach, als das Gewicht der filtrirten Flüssigkeit weniger als 8 Theile beträgt. — Eine farb- und geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit von saurem, metallisch ätzendem Geschmacke, deren spec. Gew. 1,175 bis 1,185 beträgt und worin in 8 Theilen 1 Theil Quecksilberoxyd enthalten ist. Sie wird durch Weingeist und Aether, nicht durch Gummiauflösung gefällt, doch färbt sich die Mischung unter dem Einflusse des Lichts allmählig rosenroth. Gallustinktur erzeugt damit einen orangegelben Niederschlag. Im übrigen bietet der Liquor alle dem Quecksilberoxydsalzen im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen (§ 321) dar, daher bei ärztlicher Anwendung die hierauf bezüglichen Vorsichtsmaasregeln beobachtet werden müssen.

Die eben beschriebene salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit enthält neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd ($HgON^2O^5$) aufgelöst, welches jedoch nicht in fester Form erhalten werden kann, denn versucht man die Auflösung durch Verdunsten zu concentriren, so krystallisirt beim Erkalten ein basisches Salz ($2HgO + N^2O^5 + 2H^2O$) heraus. Dieses basische Salz (Nitras bihydrargyricus, Hydrargyrum nitricum oxydatum crystallisatum) bereitet man am zweckmässigsten folgendermaassen: man übergiesst in einer Porzellanschaale mit flachem Boden 1 Theil reines Quecksilber mit 2 Theilen officineller reiner Salpetersäure von 1,20, setzt die Schaale in warmen Sand, bis alles Quecksilber verschwunden und ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, beim Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht getrübt wird. Man giesst hierauf zu der noch heissen Lösung 1 Theil warmes destillirtes Wasser, rührt mit einem Glasstabe um und setzt die Schaale an einem kalten Orte zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgegossene saure Flüssigkeit kann entweder durch Aetzkalilauge (§ 403.) zu Quecksilberoxyd, oder durch Eingiessen in eine verdünnte Glaubersalzlösung zu Mineralturpeth (§ 348.), oder endlich durch Eingiessen in eine sehr verdünnte Auflösung von Jodkalium zu Quecksilberjodid ausgefällt werden. Um im letzteren Falle die zur Aufällung nöthige Menge des anzuwendenden Jodkaliums genau zu ermitteln, müssen die gewonnenen Krystalle gewogen werden. Durch Division mit 1,435 erfährt man, wieviel metallisches Quecksilber darin enthalten ist und durch Abzug dieses letzteren von der ursprünglich angewandten Menge, wieviel in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. Letzteres mit 1,634 multiplicirt giebt die zur Ausfällung nöthige Menge Jodkalium.

§ 339. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die salpetersaure Quecksilberoxydlösung als solche an den Reactionen, welche Schwefelwasserstoffwasser und Kalkwasser in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit hervorbringen. Das

erstere Reagens bringt nämlich bei allmäligem Hinzumischen einen Niederschlag hervor, welcher in dem Maasse als man mit dem Zumischen fortfährt, alle Nüancen von schmutzigweiss bis schwarz durchläuft, und endlich vollständig schwarz wird. Kalkwasser bewirkt einen rothen, endlich ins Pomeranzengelbe übergehenden Niederschlag. Die Salpetersäure wird an der dunkelbraunen Färbung erkannt, welche eintritt, wenn zu einem Gemisch aus einigen Tropfen von der Flüssigkeit und concentrirter Schwefelsäure aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt wird. — Die gesetzmässige gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. aus dem Vorhandensein der obengenannten physischen Eigenschaften:

b. aus dem Ausbleiben jeder Reaction beim Zusatze von Salzsäure und von Silbersolution — ein weisser Niederschlag würde im ersteren Falle Quecksilberoxydul, im zweiten Aetzsublimat verrathen.

II. Liquor Hydrargyri oxydulato-nitrici.

Synonyme. Liquor Hydrargyri s. Mercurii nitrici oxydulati, Nitras hydrargyrosus liquidus, Mercurius nitrosus frigide paratus. *Nitrate liquide de Protoxyde de Mercure.* Salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit.

§ 340. *Bereitung und Eigenschaften.* Man gewinnt dieses Präparat am zweckmässigsten folgendermaaasen: man übergiesst in einem passenden Kolben mit flachen Boden 3 Theile Quecksilber, welches vorher nach der in § 319. angegebenen Weise mittels verdünnter Salpetersäure gereinigt worden ist, mit einer Mischung aus $1\frac{1}{2}$ Theilen reiner Salpetersäure von 1,22 und $1\frac{1}{2}$ Theil destillirtem Wasser und setzt den Kolben in ein warmes Sandbad, doch so, dass nur der Boden auf dem warmen Sande ruht. Nach 24stündiger Digestion giesst man die Flüssigkeit in eine geräumige feste Flasche, welche wohl 14 Theile Wasser zu fassen vermag, behutsam vom ungelösten Quecksilber ab, wäscht dieses noch mit 3 Theilen reinem Wasser aus, und wägt endlich wie viel es an Gewicht verloren. Sollte der Gewichtsverlust mehr als ein Theil betragen, so wird zu der abgegossenen Flüssigkeit noch so viel Salpetersäure von 1,22 zugesetzt, dass das Verhältniss der Säure zum aufgelösten Quecksilber $= 1\frac{1}{2} : 1$ sei. Man prüft hierauf ob die Lösung oxydhaltig ist, indem man etwas davon mit einer verdünnten Kochsalzlösung niederschlägt, abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser in Uebermaass vermischt. Entsteht eine gelbliche bald in schwarz übergehende Trübung, so ist Quecksiberoxyd vorhanden, und man muss in solchem Falle etwa $\frac{1}{3}$ des abgesonderten Quecksilbers in die Flasche zurückgeben, diese mit einem guten Korkpfropfen verschliessen und so lange stark umschütteln, bis bei einer wiederholten Prüfung kein Quecksilberoxyd mehr darin erkannt wird. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, setzt man noch so viel Wasser zu, als erforderlich ist, um das spec. Gewicht der Flüssigkeit auf 1,10 zu bringen. Bei richtig ausgeführter Operation wird aber dieses so viel betragen, dass das Gewicht der gesammten Auflösung sich zum Gewichte des aufgelösten Quecksilbers verhält $= 13\frac{1}{2} : 1$.

Die salpetersaure Quecksilberoxydullösung ist eine wasserhele farb- und geruchlose sauer reagirende Flüssigkeit von metallisch herbem Geschmack, spec. Gewicht = 1,10, worin in 12 Theilen ein Theil

Quecksilberoxydul enthalten ist. Sie wird durch Alkohol und Aether gefällt; Gallustinktur erzeugt darin einen bräunlichgelben, Gummi, Eiweiss, Pflanzenschleim und Thierleim einen weissen Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit rosenroth; die thierische Oberhaut wird davon violett gefärbt. Ausserdem bietet noch der Liquor alle den Quecksilberoxydulsalzen im Allgemeinem eigenthümliche Zerlegungen dar (§ 321), daher vor Allem das gleichzeitige Verordnen desselben mit Salzsäure und salzsauren Salzen, Blausäure und blausauren Salzen, reinen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien, ebenso mit phosphorsauren Alkalien und organischen Substanzen vermieden werden muss. —

Die eben beschriebene salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit enthält ein saures Salz gelöst, das für sich nicht darstellbar ist; wird sie verdunstet und krystallisiren gelassen, so schiesst neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul ($Hg^2ON^2O^5 + 2H^2O$) in Krystallen an, welches nur in wenig Wasser unverändert löslich ist, von vielem aber in ein saures und ein basisches von grünlich gelber Farbe zersetzt wird. Hat man die Salpetersäure mit einem grossen Ueberschuss an Quecksilber längere Zeit digerirt, so krystallisirt ein farbloses basisches Salz ($3Hg^2O2N^2O^5 + 3H^2O$). Dieses letztere Salz bildet sich auch zuweilen in dem officinellen Liquor, wenn dieser sehr lange mit metallischem Quecksilber in Berührung aufbewahrt wird; indem es herauskrystallisirt, bedingt es ein Schwächerwerden des Liquors. — Das neutrale und das basische Quecksilberoxydulsalz kann man leicht an ihrem verschiedenen Verhalten beim Zusammenreiben mit Kochsalzlösung erkennen. Das erstere giebt einen weissen (Kalomel), das zweite einen grauen Niederschlag, welcher eine Verbindung oder vielleicht auch nur ein Gemenge von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul ist.

Wenn man grössere Quantitäten von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, z. B. behufs der Darstellung von Calomel, wo ein geringer Gehalt an Quecksilberoxyd ohne erheblichen Nachtheil ist, bereiten will, so verfährt man folgendermaassen: Man übergiesst in einem passenden Porzellangefäss 6 Theile reines Quecksilber mit einer Mischung aus 3 Theilen reiner Salpetersäure von 1,2 und eben soviel Wasser, lässt die Substanzen mehre Tage kalt auf einander einwirken und setzt dann das Gefäss in ein mässig erwärmtes Sandbad. Sobald alles bis auf das überschüssige Quecksilber klar aufgelöst ist, zieht man die klare Lauge mit einem kleinen Glasheber in ein vorher erwärmtes Porzellangefäss ab, so dass nichts vom Metall mit übergeht, und wägt das letztere. Zu der abgelassenen Flüssigkeit mischt man, wofern es erforderlich sein sollte, noch so viel von der erwähnten Salpetersäure zu, dass das Gewicht der sämmtlichen verbrauchten Säure sich zum Gewicht des aufgelösten Quecksilbers wie 3 : 2 verhalte, und verdünnt hierauf die Mischung mit soviel Wasser, als erforderlich ist, dass das Gewicht des Ganzen das 13½fache des aufgelösten Quecksilbers betrage. Mit diesem zuzusetzenden Wasser muss man das ungelöst gebliebene Quecksilber abspülen. — Sollte der also erhaltene Liquor sich als oxydfrei verhalten, was man auf die oben beschriebene Weise ermittelt, so kann er zu jedem Zwecke, wozu eine oxydfreie Lösung absolut nothwendig ist, z. B. zur medicinischen Anwendung, zur Bereitung des Quecksilberjodürs, des essigsauren Quecksilberoxy-

duls benutzt werden. Es wird dieses indess bei aller Vorsicht selten der Fall sein. Lässt man den Liquor nach dem Zusatz von der erforderlichen Menge Salpetersäure, ohne aber ihn mit Wasser zu verdünnen, erkalten, so krystallisirt ein Theil des oben erwähnten neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls (Nitras hydrargyrosus, Hydrargyrum nitricum oxydulatum) heraus.

§ 341. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die salpetersaure Quecksilberoxydullösung an den Reactionen, welche Schwefelwasserstoffwasser, Kalkwasser und Salzsäure damit hervorbringen (§ 321.) und an der Entwickelung von salpeteriger Säure beim Erhitzen mit einem Zusatze von concentrirter Schwefelsäure. – Die gesetzmässige gute Beschaffenheit bedingt:

a. der obigen Angabe entsprechende physische Eigenschaften*);

b. vollständige Fällung durch Kochsalzlösung, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser keine weitere Trübung erleidet – ein gelber bald in schwarz übergehender Niederschlag verräth Quecksilberoxyd.

HYDRARGYRUM OXYCHLORATO-AMMONIATUM.

Synonyme. Hydrargyrum ammoniato-muriaticum Ph. Bor., Mercurius praecipitatus albus**), Mercurius cosmeticus, Murias hydrargyro-ammoniacalis insolubilis, Hydrochloras hydrargyricus c. Oxydo hydrargyrico ammoniato, Oxychloratum Hydrargyri s. hydrargyricum ammoniacale, Calx Hydrargyri alba, Lac mercuriale. *Oxychlorure ammoniacal de mercure, Precipité blanc.* Weisses ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat, ammoniakalisches Quecksilberchlorid.

§ 342. *Bereitung und Eigenschaften.* Es giebt zwei Arten von dem weissen ammoniakalischen Quecksilberpräcipitat, nämlich ein schmelzbares und ein nicht schmelzbares, welche in ihrer Zusammensetzung natürlicherweise auch wesentlich verschieden sind. Inwiefern in den Heilwirkungen beider Präparate Verschiedenheiten obwalten oder nicht, darüber fehlen bis jetzt noch Erfahrungen. Von einigen Pharmacopöen wird das eine, von anderen das andere als gesetzlich officinelles Präparat vorgeschrieben.

a. Schmelzbares weisses ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat (Hydrargyrum ammoniato-muriaticum s. Mercurius praecipitatus albus Ph. Bor., Austr., Ross., Polon., Fennic., Batavae, Hamb.). Man löst 1 Th. gereinigten Salmiak in 10 Theilen destillirtem Wasser, giesst die Lösung in ein passendes Glas, hängt einen porcellanenen durchlöcherten Filtrirtrichter auf die Weise hinein, dass der Trichter nahe $\frac{1}{3}$ in die Flüssigkeit taucht, und schüttet 1 Theil Aetzsublimat (Quecksilberchlorid) in Stücken in den Trichter. Nach einiger Zeit ist das Sublimat aufgelöst; man nimmt den Trichter heraus, spült ihn mit etwas reinem Wasser ab, filtrirt die Lösung, und giesst nun von einer klaren kohlensauren Ammoniaklösung hinein, unter Umrühren mit

*) Eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung, zu deren Bereitung die Salpetersäure von 1,22 in einem geringern Verhältnisse als $1\frac{1}{3}$: 1 angewandt worden ist, lässt mit der Zeit ein basisches Salz fallen, und nimmt mehr oder weniger weniger bedeutend an specifischem Gewicht ab.

**) Vergl. § 327 b.

nem Glasstabe, so lange als noch dadurch unter Aufbrausen eine weisse Trübung verursacht wird. Man lässt absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab und sammelt den Niederschlag in einem Filter oder auch leinenem Spitzbeutel. Die klaren Filtrate können, nachdem sie mit reiner Salzsäure bis zur geringen sauren Reaction versetzt worden sind, zur Auflösung einer neuen Portion Aetzsublimats dienen, und machen den Zusatz von Salmiak entbehrlich. Der gut abgetropfte Niederschlag wird behutsam vom Filter abgenommen, mit destillirtem Wasser zerrührt, auf das Filter zurückgegeben, letzteres endlich nebst Inhalt in einem Spahnsieb über vielfaches Fliesspapier ausgebreitet und in gelinder Wärme getrocknet. Es wird etwas mehr betragen als man Sublimat in Arbeit genommen. — Anstatt des kohlensauren Ammoniaks kann auch kohlensaures Natron zur Ausfällung genommen werden: dann ist aber ein sorgfältigeres Auswaschen des Präcipitats nöthig. — Es ist ein weisses conglomerirtes Pulver, ohne Geruch und von widerlich metallischem Geschmack, entwickelt bei 180° Ammoniak, Wasser, und eine geringe Menge eines weissen Sublimats, schmilzt bei ungefähr 300° zu einem gelblichen Liquidum und verflüchtigt sich endlich ganz. In Wasser ist es nur in sehr geringer Menge löslich, vollkommen löslich aber in Essigsäure und besonders in Salzsäure. Kaustische Alkalien färben es gelb und entwickeln Ammoniak. Die Zusammensetzungsweise des officinellen weissen Präcipitats lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen; die Analyse ergab als procentische Bestandtheilsverhältnisse 24,2999 Chlor, 69,474 Quecksilber, 3,929 Ammoniak, 2,2971 Wasserbestandtheile, welche Verhältnisse der Formel $2\,HgCl^2 + HgO + N^2H^8Cl^2$ sehr nahe kommen, wonach es eine Trippelverbindung aus 2 MG. Quecksilberchlorid, 1 MG. Quecksilberoxyd und 1 MG. Chlorammonium sein würde.

b. Nicht schmelzbares ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat: (Mercurius praecipitatus albus Ph. Sax., Badensis.)

Eine beliebige Menge Quecksilberchlorid wird in dem 20fachen Gewichte destillirten Wassers gelöst und zu der klar abgegossenen und zuletzt filtrirten Lösung Aetzammoniakflüssigkeit so lange unter Umrühren zugemischt, als noch dadurch eine weisse Trübung verursacht wird. Mit dem Niederschlag wird wie im Vorhergehenden verfahren.

Dieses mit Aetzammoniak gewonnene Präparat unterscheidet sich von dem Vorhergehenden wesentlich dadurch, dass es sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen; auch liefert es hierbei kein Wasser, sondern zuerst Ammoniak und etwas Quecksilberchloridammoniak, und dann Stickstoff, Quecksilberchlorür und etwas regulinisches Quecksilber. Erhitzt man dieses nicht schmelzende weisse Präcipitat in einem Metallbad bis zum Kochpunkt des Quecksilbers, so liefert es Ammoniak und Quecksilberchloridammoniak als flüchtige Producte, und ein rother krystallinischer Körper bleibt zurück, welcher bei einer höheren Temperatur sich in Stickstoff und Quecksilberchlorür zerlegt. Aus dem Verhalten dieses rothen Körpers zur Salzsäure, welche ihn zu Quecksilberchlorid und Salmiak auflöst, während concentrirte Salpeter- und verdünnte Schwefelsäure selbst in der Siedehitze keine Wirkung darauf ausüben, folgert *Mitscherlich*, dass er

eine Verbindung aus 2 MG. Quecksilberchlorid und 1 MG. Quecksilberstickstoff (Hg^3N^2) sei, der weisse Präcipitat aber, aus dessen Entmischung dieser Körper hervorgeht, eine Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak mit Quecksilberstickstoff-Quecksilberchlorid = $Hg\,Cl^2\ 2\,N^2\,H^6 + (2\,Hg\,Cl^2 + Hg^3\,N^2)$ sein dürfte. *Kane*, welcher zuerst die Abwesenheit von Sauerstoff in dem in Rede stehenden weissen Präcipitat nachwies, was späterhin auch von *Ullgren* bestätigt wurde, betrachtet ihn als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid, den stöchiometrischen Verhältnissen $Hg\,Cl^2 + Hg\,N^2\,H^4$ entsprechend. Beide Formeln, die von *Mitscherlich* und die von *Kane*, ergeben folgende procentische Zusammensetzung: 79,705 Quecksilber, 13,936 Chlor, 6,359 Amid, also gegen 10 Procent mehr Quecksilber als in dem officinellen Präparat.

§ 343. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den weissen Präcipitat als solchen beim Erhitzen mit trockener Soda in der Glasröhre, wo sich zuerst ammoniakalische Dämpfe entwickeln, dann Quecksilber aufsublimirt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der rein weissen Farbe;

b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. aus der vollkommenen Auflöslichkeit in Salzsäure.

HYDRARGYRUM OXYDATUM RUBRUM.

HgO = 1365,82.

Synonyme. Mercurius calcinatus s. praecipitatus ruber, Oxydum hydrargyricum, Deutoxydum s. Peroxydum Hydrargyri (Panacea Mercurii rubra, Pulvis Johannis de Vigo, Arcanum corallinum). *Oxyde rouge de Mercure*, *Deutoxyde* ou *Peroxyde de Mercure*, *Précipité rouge.* Rothes Quecksilberoxyd, rother Präcipitat.

§ 344. *Bereitung.* Die ehemals übliche Darstellung des rothen Quecksilberoxyds durch anhaltende Erhitzung von metallischem Quecksilber bei Zutritt der Luft und in geeigneten Gefässen, welche keine Verflüchtigung von Metall gestatten, ist in § 319 erwähnt worden. Gegenwärtig wird es am gewöhnlichsten durch Erhitzung eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd und regulinischem Quecksilber gewonnen. Zu diesem Behufe werden in einer geräumigen Porzellanschaale mit möglichst flachem Boden 15 Theile reines Quecksilber mit 24 Theilen officineller reiner Salpetersäure von 1,20 übergossen, und die Schaale in einem Sandbade anfangs gelinde, bis alles Metall gelöst ist, zuletzt etwas stärker erwärmt, bis alle Flüssigkeit verdampft ist. — Hierbei wird das Quecksilber auf Kosten eines Theils der Salpetersäure zu Oxyd oxydirt, während diese dadurch in Stickoxydgas verwandelt wird, welches in Gasform entweicht und in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich in salpetrige Säure verwandelt. Das gebildete Quecksilberoxyd verbindet sich mit der unzersetzten Säure zu basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches nach Verdunstung der Flüssigkeit als eine weisse krystallinische Salzmasse zurückbleibt.

Quecksilber.	Salpetersäure.		basisch-salpeters. Quecksilberoxyd.		Stickoxydgas.
$6Hg$	$+ 5(N^2O^5 + aq)$	=	$6HgO\ 3N^2O^5$	$+$	$2N^2O^2$.

Das basische Salz wird hierauf mit 15 Theilen Quecksilber innigst verrieben, das gewonnene graue Gemeng aber in derselben Schaale, welche der Sicherheit wegen zweckmässig mit Drath umflochten ist, über freiem Kohlenfeuer unter zuweiligem Umrühren so lange vorsichtig erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr ausgestossen werden, die Masse eine schwarzrothe Farbe angenommen hat und das erzeugte Quecksilberoxyd sich zu zersetzen beginnt, was man daran erkennt, dass sich in der Wölbung einer übergestülpten Porzellanschaale ein grauer Anflug von feinen Quecksilberkügelchen ansetzen. — Bei diesem Prozesse wird durch Wirkung der Wärme die Salpetersäure aus dem Quecksilbersalz ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens in Sauerstoff, welcher das regulinische Quecksilber oxydirt, und in salpetrige Säure, welche in Gestalt von rothen Dämpfen entweicht.

basisch-salpeters. Quecksilberoxyd.		Quecksilber		Quecksilberoxyd.		salpetrige Säure
$3(2HgO\ N^2O^5)$	+	$6Hg$	=	$12HgO$	+	$3N^2O^3$

Das gewonnene Oxyd erscheint nach dem Erkalten als ein gelblichrothes Pulver, dessen Farbe durch Abreiben mit Wasser auf dem Präparirstein noch heller wird. — Im Zustande der äussersten Zertheilung erhält man es übrigens am leichtesten durch Präcipitation, indem man zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser unter Umrühren Aetzkaliflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction zusetzt, das Gemisch eine Zeitlang digerirt, darauf absetzen lässt, die überstehende Flüssigkeit abgiesst, und so oft mit reinem Wasser aussüst, bis das Aussüsswasser Silberlösung nicht mehr trübt. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter und trocknet ihn in gelinder Wärme. Das also gewonnene Oxyd besitzt genau dieselbe Zusammensetzung wie das vorhergehende, ist aber in Folge der äusserst feinen Zertheilung viel heller von Farbe. Die Entstehung desselben beruht ganz einfach auf einen Wechseltausch zwischen den Bestandtheilen der beiden mit einander in Wechselwirkung gebrachten Körper, nämlich:

Kali.		Quecksilberchlorid.		Chlorkalium.		Quecksilberoxyd.
KO	+	$HgCl^2$	=	KCl^2	+	HgO.

In chemischen Fabriken wird das Quecksilberoxyd gewöhnlich durch Erhitzen von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul in gläsernen Destillationsapparaten dargestellt, wo dann das Oxyd als eine rothe krystallinische Masse zurückbleibt, indem auf Kosten eines Theils der Salpetersäure sich das Oxydul zu Oxyd oxydirt, welches sich aus der schmelzenden Masse krystallinisch absondert.

§ 345. *Eigenschaften.* Das Quecksilberoxyd des Handels, welches nicht selten noch einen Rückhalt von salpetersaurem Salz enthält, daher vor der Anwendung als Heilmittel mit kochendem Wasser sorgfältig ausgesüsst werden muss, erscheint in schweren glänzenden, hellziegelrothen, aus feinen kleinen Schuppen bestehenden Stücken, welche beim Reiben ein blassrothes Pulver mit einem Stich ins Orangegelbe geben. Erhitzt wird die rothe Farbe des Quecksilberoxyds dunkler und zuletzt schwarz, und bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt des Quecksilbers ist, zerlegt es sich in Sauerstoffgas und Quecksilber. Es besteht in 100 Th. aus 92,68 Quecksilber und 7,32 Sauerstoff, besitzt ein spec. Gewicht von 11,3, ist geruchlos, von scharfem

metallischen Geschmack, in Wasser sehr wenig, in Weingeist und Aether gar nicht löslich, leicht löslich in Säuren, in Salzsäure zu Aetzsublimat, in Blausäure und in blausäurehaltigen Wässern zu Cyanquecksilber. Aehnlich wirken die Cyanmetalle (die sogenannten blausauren Salze), sowohl die in Wasser löslichen, als auch die unlöslichen: es findet ein Umtausch der Bestandtheile statt, und Cyanquecksilber, welches sich in Wasser auflöst, wird erzeugt; Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien verwandeln das Quecksilberoxyd in unlösliches schwarzes Schwefelquecksilber. Organische Substanzen, als Gummi, Zucker, Fett mit Wasser und Quecksilberoxyd zerrieben, reduciren letzteres allmälig zu Metall, Aetzammoniak verbindet sich damit zu einem gelblich-weissen Pulver $= 3\,HgO + N^2H^6 + 2\,H^2O$.

§ 346. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Quecksilberoxyd in Substanz an der Farbe, an der Verquickung, welche es auf blankem Kupfer hervorbringt, wenn es mit Wasser darauf gerieben wird, und endlich an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe: es farbt sich Anfangs dunkler und wird dann zu metallischem Quecksilber reducirt. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe — ein fixer Rückstand verräth Beimischungen von dem Quecksilberoxyd äusserlich ähnlichen fixen Substanzen (Mennige, Ziegelmehl, Eisenoxyd); ein schwarzes Sublimat verräth Zinnober;

b. durch vollständige Löslichkeit in concentrirtem Essig oder verdünnter reiner Salzsäure — ein unlöslicher Rückstand verräth ähnliche Beimischungen wie im Vorhergehenden;

c. durch vollkommene Indifferenz der sich von dem Präparate beim Erhitzen in der Glasröhre entwickelnden Dämpfe gegen ein darüber gehaltenes feuchtes Lackmuspapier — eine Röthung verriethe Salpetersäure.

§ 347. *Quecksilberoxydsalze.* Das Quecksilberoxyd ist ein starkes Gift, so wie alle Präparate, in deren Zusammensetzung es eingeht. Mit den Säuern erzeugt es die Quecksilberoxydsalze (Sales hydrargyrici), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Die ersteren werden durch vieles Wasser in ein saures Salz, welches gelöst bleibt, und in ein basisches, welches als ein gelbes Pulver sich abscheidet, zerlegt. Diese gelben Niederschläge nannte man ehemals im Allgemeinen Turpethe. Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydsalze sind in Salpetersäure löslich. In diesen und den übrigen Auflösungen des Quecksilberoxydes bringen mehrere Reagentien eigenthümliche charakteristische Erscheinungen hervor, woran das Quecksilberoxyd auch im aufgelösten Zustande leicht erkannt werden kann (§ 321.).

HYDRARGYRUM OXYDATO-NITRICUM. S. 335.

HYDRARGYRUM OXYDATO-SULFURICUM BASICUM.

$$3HgO + SO^3 = 4589,63.$$

Synonyme. Sulfas trihydrargyricus, Sulfas Hydrargyri flavus. Mercurius praecipitatus flavus, Mercurius vitriolatus flavus, Mercurius corrosivus s. emeticus flavus, Calx Mercurii vitriolata, Turpethum minerale *Sous-sulfate de Mercure. Turbith minéral.* Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mineralturpeth.

§ 348. *Bereitung. a.* Man übergiesst in einer Porzellanschaale 5 Theile reines Quecksilber mit 6 Theilen rectificirter concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung im Sandbade so lange, bis alles in eine weisse Salzmasse verwandelt worden ist, wovon eine geringe Menge, auf einem Uhrglase mit reiner verdünnter Salzsäure übergossen, sich ohne weisse Trübung auflöst. Man lässt erkalten und trägt das so gewonnene schwefelsaure Quecksilberoxyd portionweise in 100 Theile bis zum Sieden erhitzten Wassers ein. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit von dem erzeugten gelben Niederschlage ab, übergiesst letztere noch einige Male mit reinem Wasser, um ihn von der anhängenden sauren Lauge zu befreien, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn endlich vollends aus, indem man das Filter nach vollständigem Abfluss der Flüssigkeit, auf Fliesspapier ausgebreitet, auf einen mässig warmen Ziegelstein legt. Bei dieser Operation wird das Quecksilber auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure, welche dadurch zu schwefeliger Säure reducirt wird und als solche entweicht, zu Oxyd oxydirt, welches mit der übrigen Schwefelsäure neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet, nämlich:

Quecksilber.		Schwefelsäure		schwefels. Quecksilberoxyd		Schwefelige Säure.	
Hg	+	$2SO^3 H^2O$	—	$HgO\,SO^3$	+	SO^2.	+ aq.

In obiger Vorschrift ist etwas mehr Schwefelsäure, als der eben gegebenen Formel entspricht, vorgeschrieben, weil die Verflüchtigung eines Theils derselben durch die gesteigerte Hitze nicht ganz vermieden werden kann. — Durch das Wasser wird das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd in ein 3fach basisches Salz, welches als ein gelbes Pulver sich absondert, und in ein 3fach saures, welches gelöst bleibt, zersetzt; nämlich:

$$4HgOSO^3 + aq. = (3HgO + SO^3) + HgO\,3SO^3 + aq.$$

Man gelangt zu demselben Resultate und vermeidet die lästige Entwicklung von schwefeliger Säure, wenn man 8 Theile reines Quecksilber mit einem Gemisch aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und eben soviel Wasser übergiesst, dazu noch 5 Theile officinelle reine Salpetersäure zufügt und das Ganze im Sandbade erhitzt, bis alles in ein weisses Pulver verwandelt ist. Hierbei wird das Metall auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, welche dadurch in Stickoxyd verwandelt wird, nämlich:

Quecksilber.		Schwefelsäure.		Salpetersäure.		Schwefels. Quecksilberoxyd.		Stickoxydgas.	
$3Hg$	+	$3SO^3H^2O$	+	N^2O^5	+ aq. —	$3(HgOSO^3)$	+	N^2O^2	+ aq.

b. Man löst 4 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron in 20 Th. destillirtem Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden, fügt dazu 8 Th. salpetersaure Quecksilberoxydlösung von der in § 338 angegebenen Concentration, lässt erkalten und verfährt mit dem Niederschlage, wie im

Vorhergehenden angegeben. — Es findet hierbei zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxyd und dem schwefelsauren Natron ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, in Folge dessen schwefelsaures Quecksilberoxyd entsteht, welches sogleich die vorerwähnte Zerlegung in ein basisches Salz erleidet.

§ 349. *Eigenschaften.* Das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein citrongelbes Pulver, anfangs geschmacklos, nach einiger Zeit aber einen widerlich-metallischen Geschmack entwickelnd, in Was- ist es es nur wenig löslich, ganz unlöslich in Weingeist und Aether, löslich in Säuren, in Salzsäure zu Quecksilberchlorid und freier Schwefelsäure; am Lichte wird es grau; in der Hitze verflüchtigt es sich gänzlich, indem es in schwefelige Säure, Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerfällt.

HYDRARGYRUM OXYDULATUM.

$Hg^2O = 2631,65.$

Synonyme. Oxydum hydrargyrosum, Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum Ph. Bor. *Protoxydum Hydrargyri.*

§ 350. *Bereitung und Eigenschaften.* Zu Ende des vorigen Jahrhunderts lehrte der italienische Arzt *Moscati* das Quecksilberoxydul durch Digestion von in Wasser fein zertheiltem, am besten frisch gefällten Quecksilberchlorür mit Aetzkaliflüssigkeit bereiten, daher dieses Präparat auch nach ihm den Namen Mercurius cinereus Moscati erhielt. Das also gewonnene Quecksilberoxydul ist indess nicht vollkommen rein und muss als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit Quecksilberchlorür betrachtet werden, indem selbst ein Ueberschuss von Aetzkali nicht alles Chlorür zu zerlegen vermag. Um diese Einmengung zu vermeiden, haben die Verfasser der 5ten Ausgabe der preussischen Pharmakopöe die Anwendung von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung vorgeschrieben.

Zu diesem Behufe verfährt man am zweckmässigsten, wenn man 1 Theil Aetzkaliflüssigkeit mit 12 Theilen alkoholisirtem Weingeist vermischt absetzen lässt, dann klar in ein passendes Präcipitirglas $\frac{1}{12}$ abgiesst, hierein unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe salpetersaure Quecksilberoxydullösung bis zum schwachen Vorwalten der Säure eintröpfelt, und endlich das zurückbehaltene letzte Zwölftel von der klaren alkalischen Lösung zugiesst. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss des Weingeistes mit destillirtem Wasser gut aus, und trocknet ihn zwischen Fliesspapier in gelinder Wärme. Die etwas alkalische geistige Flüssigkeit kann abdestillirt und das Destillat zur nächsten ähnlichen Arbeit aufbewahrt werden. — Es ist ein schweres, schwarzes, glanzloses, zartes Pulver mit einem kleinen Stich in das Grünlichbraune, ohne Geruch und Geschmack, wird bei Zutritt des Lichtes allmälig in Metall und Oxyd verwandelt, ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Essigsäure und Salpetersäure, theilweise löslich in Blausäure und blausäurehaltigen destillirten Wässern zu Cyanquecksilber unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber; wird durch Salzsäure in

Kalomel verwandelt, enthält in 100 Theilen 96,2 Quecksilber und 3,8 Sauerstoff.

§ 351. *Erkennung und Prüfung* Man erkennt das reine Quecksilberoxydul an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre für sich allein, mit Soda und mit Schwefelsäure. Für sich allein erhitzt, wird es zu Metall reducirt ohne Nebenprodukt, eben so mit Soda, mit Schwefelsäure wird es in weisses schwefelsaures Quecksilber verwandelt, ohne dass sich dabei rothe salpeterigsaure Dämpfe entwickeln. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden Eigenschaften;

b. aus der vollständigen Flüchtigkeit beim Erhitzen in der Glasröhre; ein schwarzes Sublimat mit braunrothem Strich verräth Schwefelquecksilber;

c. aus der leichten und fast vollkommenen Auflöslichkeit in mässig erwärmtem reinen concentrirten Essig*);

d. aus der Unlöslichkeit in reiner verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff keine Trübung erleidet, — gegenfalls enthält es Oxyd. Ein, einige Zeit hindurch aufbewahrtes Oxydul zeigt stets einen Gehalt an Oxyd.

§ 352 *Quecksilberoxydulsalze.* Die Quecksilberoxydulsalze unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien und in ihren medicinischen Wirkungen wesentlich von den Oxydsalzen. Sie wirken bei weitem milder und weniger giftig als diese, daher es auch von grosser Wichtigkeit ist die officinellen Quecksilberoxydulverbindungen frei von jeder oxydhaltigen Beimischung zu haben. In § 321 sind die Reagentien genau angegeben, welche zur Unterscheidung beider dienen. Die Oxydulsalze sind übrigens sehr leicht zersetzbar, und schon die Behandlung mit vielem Wasser, besonders heissem, veranlasst ein theilweises Zerfallen derselben in Metall und Oxyd, gleichwie auch dieses vom Schwefelquecksilber im Minimo des Schwefelgehaltes bekannt ist, welches so leicht in höher geschwefeltes Quecksilber und Metall zerfällt.

HYDRARGYRUM OXYDULATUM AMMONIATO-NITRICUM.

Synonyme Hydrargyrum oxydulatum nigrum Ph. Bor., Mercurius solubilis *Hahnemanni*, Mercurius praecipitatus *Hahnemanni*, Oxydulum Hydrargyri ammoniacale, Nitras hydrargyroso-ammonicus, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum, Oxydum hydrargyrosum cum Nitrate ammoniaco-hydrargyroso, Turpethum nigrum. *Protonitrate ammoniaco-mercuriel, Oxyde noir de Mercure d'Hahnemann, Mercure soluble d'Hahnemann* Hahnemann's schwarzes Quecksilberoxdul.

§ 353. *Bereitung.* Man erhält dieses Präparat, an dessen gegenwärtig allgemein üblicher Bereitungsweise der Arzt, dessen Namen es führt, wenig oder gar keinen Antheil hat, durch Fällung einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Aetzammoniak. Man verfährt zur Erlangung eines schön schwarzen, möglichst

*) Ein geringer grauer Rückstand rührt von metallischem Quecksilber her, dessen Entstehung durch den Einfluss des Lichtes kaum verhindert werden kann; wenn die Aetzkaliflüssigkeit nicht frei von Chlorkalium war, so findet sich in diesem unlöslichen Rückstand wohl auch etwas Quecksilberchlorür vor, was indess kaum eine Verwerflichkeit des Präparats bedingen dürfte.

gleichmässigen Präparats am besten folgendermaassen: man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Theil geistigen ätzenden Salmiakgeistes mit 12 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und setzt zu dieser Mischung unter Umrühren mit einem Glasstabe so viel salpetersaure Quecksilberoxydullösung zu, bis die Flüssigkeit auf Lakmuspapier schwach sauer reagirt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüssigkeit mehrmals mit destillirtem Wasser aus, und trocknet ihn endlich zwischen Fliesspapier an einem mässig warmen schattigen Orte. Der trockene Niederschlag beträgt etwas mehr, als man Quecksilber in Arbeit genommen. Die geistige Flüssigkeit kann mit etwas Aetzkali vollends ausgefällt, dann abfiltrirt und abdestillirt werden, und das geistige Destillat bei der nächsten Bereitung anstatt reinen Weingeistes zur Verdünnung des Aetzammoniaks angewandt werden. — Bei Anwendung von wässerigem Aetzammoniak geschieht es sehr leicht, besonders wenn die Quecksilberoxydullflüssigkeit viel freie Säure enthält, dass das Präparat nicht schwarz, sondern grau ausfällt. Dieses rührt von der Einmengung einer eigenthümlichen weissen ammoniakhaltigen Quecksilberverbindung ($3\,HgO + N^2O^5 + N^2H^6$) her, deren Bildung durch Reaction des entstandenen salpetersauren Ammoniaks auf den quecksilberoxydulhaltigen Niederschlag veranlasst wird. Eine verdünnte geistige Auflösung von salpetersaurem Ammoniak übt keine solche Reaction aus, daher der Vorzug der geistigen Aetzammoniakflüssigkeit.

§ 354. *Eigenschaften.* Das also gewonnene Präparat ist ein schweres, sehr zartes, glanzloses schwarzes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, in Wasser und Weingeist unlöslich, theilweise löslich in concentrirtem Essig, bestehend aus Quecksilberoxydul, Salpetersäure und Ammoniak in Verhältnissen, welche nach *C. G. Mitscherlich* der stöchiometrischen Formel $(3\,Hg^2O + N^2O^5) + N^2H^6$ entsprechen. Das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat gab in drei Versuchen $88\frac{3}{4}$, $88\frac{9}{10}$, $89\frac{1}{2}$ Procente Quecksilberoxydul. Vom Lichte wird es leicht zersetzt, daher es vor dem Zutritte desselben geschützt werden muss. Von Salpetersäure wird es in die eben bemerkte weisse Verbindung verwandelt, welche selbst in Schwefel- und Salpetersäure unlöslich ist.

§ 355. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das *Hahnemann*'sche Quecksilberoxydul als solches an der Farbe und dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe ohne und mit einem Zusatz von Soda und von concentrirter Schwefelsäure. Für sich erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber; mit Soda giebt es metallisches Quecksilber und ammoniakalische Dämpfe; mit Schwefelsäure entwickelt es salpeterige Säure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;

b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in der Glasröhre, ohne einen Rückstand zurückzulassen und ohne irgend ein Sublimat zu liefern — ein fixer Rückstand verräth feuerbeständige Beimischungen, ein schwarzes Sublimat mit braunrothem Strich verräth Schwefelquecksilber, ein weisses Sublimat giebt Kalomel zu erkennen;

c. durch Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure

Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet — eine schwarze Trübung würde einen Gehalt an Quecksilberoxyd verrathen, welches übrigens selten ganz fehlt.

HYDRARGYRUM OXYDULATO-ACETICUM.

$Hg^2O\ \bar{A} = 3269{,}57.$

Synonyme. Hydrargyrum aceticum Ph. Bor., Acetas hydrargyrosus, Proto-acetas Mercurii, Mercurius acetatus, Sal Mercurii acetosus Spuma Mercurii, Terra foliata mercurialis. *Proto-acétate de Mercure, Acétate hyrargyreux, Terre folié mercurielle.* Essigsaures Quecksilberoxydul.

§ 356. *Bereitung.* Man gewinnt dieses Präparat entweder durch Auflösen von Quecksilberoxydul in heissem concentrirten Essig und Erkaltenlassen, oder, was vorzuziehen ist, durch Wechselzersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes und eines essigsauren Alkali's. Zu diesem Behufe löst man 15 Theile krystallisirtes salzsäurefreies essigsaures Natron in der 6fachen Menge destillirten Wassers auf, filtrirt die Auflösung, erhitzt sie fast bis zum Sieden, fügt zu der vom Feuer entfernten Lösung schnell und unter Umrühren mit einem Glasstabe 240 Theile salpetersaure Quecksilbeoxydullösung (§ 340) zu und lässt erkalten. Hierbei findet zwischen dem essigsauren Natron und salpetersauren Quecksilberoxdul ein Wechseltausch statt, nämlich:

$$\underbrace{Hg^2O\ N^2O^5 + aq.}_{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul}} + \underbrace{NaO\ \bar{A}}_{\text{Essigsaures Natron}} = \underbrace{NaO\ N^2O^5}_{\text{Salpetersaures Natron}} + \underbrace{Hg^2O\ \bar{A} + Aq.}_{\text{Essigsaures Quecksilberoxydul}}$$

In dem oben gegebenen Verhältniss ist ein Ueberschuss von essigsaurem Natron angegeben, wodurch sowohl die Bildung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul verhindert, als auch eine nachtheilige Wirkung der freien Salpetersäure beseitigt wird. Durch Anwendung einer heissen Lösung von essigsaurem Natron wird bezweckt, dass die Krystalle des Quecksilbersalzes sich langsamer erzeugen, daher grösser ausfallen; das Gemisch von beiden Lösungen darf aber nicht weiter erhitzt werden, weil sonst leicht eine partielle Zerlegung in Oxyd und Metall eintritt, welches letztere den Niederschlag verunreinigt und ihm eine graue Farbe verleiht.

Man sammelt das abgeschiedene krystallinische Salz in einem Filter, süsst es mit kaltem destillirten Wasser aus, und trocknet es in mässiger Wärme zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge kann das darin noch vorhandene Quecksilber mit Kochsalzlösung als Kalomel ausgefällt werden. — Bei Ermangelung von salzsäurefreiem essigsaurem Natron kann man die Auflösung dieses Salzes vorher mit einem kleinen Theile von der Quecksilberoxydullösung versetzen, dann abfiltriren, und nun das essigsaure Quecksilberoxydulsalz ausfällen. Durch dasselbe Filter, worauf man die zuerst ausgefällte geringe Menge Kalomel gesammelt, kann zuletzt auch die mit Kochsalz versetzte Mutterlauge filtrirt werden.

§ 357. *Eigenschaften.* Das essigsaure Quecksilberoxydul erscheint in Form von kleinen, zarten, biegsamen, schwer zerreiblichen, weissen, perlartig glänzenden Schuppen, ist geruchlos, von widrig-me-

tallischem Geschmack, besteht in 100 Theilen aus 77,96 Quecksilberoxydul und 22,04 Essigsäure. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, wird es geschwärzt, auch an der Luft erleidet es eine allmälige Zerlegung, indem es Essigsäure verliert und gelb wird. Es bedarf über 300 Theile kaltes Wasser zur Auflösung, von kochendem wird es leicht aufgenommen, bei längerem Kochen wird es zersetzt; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es erleidet ausserdem alle den Quecksilberoxydulsalzen eigenthümliche Zerlegungen (§ 321).

§ 358. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsaure Quecksilberoxydul leicht am äusseren Ansehen und an der Entwickelung von Essigdämpfen und von Quecksilberdämpfen beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch die der eben gegebenen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in heissem destillirten Essig.

c. durch vollständige Fällung der eben genannten Auflösung mittelst verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine weitere Fällung erleidet, noch auch beim Verdunsten irgend einen Rückstand hinterlässt.

HYDRARGYRUM OXYDULATO-PHOSPHORICUM.

$$2\,Hg^2O + P^2O^5 = 6155{,}58.$$

Synonyme. Hydrargyrum phosphoricum *Pharmacop.*, Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum, Phosphas hydrargyrosus. *Protophosphate de Mercure.* Phosphorsaures Quecksilberoxydul.

§ 359. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 1 Theil krystallisirtes phosphorsaures Natron in 10 Theilen destillirtem Wasser und fügt dazu unter Umrühren 12 Theile salpetersaure Quecksilberoxydullösung von der in § 340 angegebenen Concentration. Es findet hierbei ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, nämlich:

$$\underbrace{2\,(Hg^2O\,N^2O^5 + aq)}_{\text{Salpetersaures Quecksilberoxydul}} + \underbrace{(2\,Na\,O + P^2O^5 + 25H^2O)}_{\text{Phosphorsaures Natron}} = \underbrace{2\,(NaON^2O^5)}_{\text{Salpetersaures Natron}} + \underbrace{(2\,Hg^2O + P^2O^5)}_{\text{Phosphorsaures Quecksilberoxydul}} + aq.$$

Der weisse Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und getrocknet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser und überschüssiger Phosphorsäure unlöslich und fast geschmacklos, von verdünnter Salzsäure wird es ebenfalls nicht gelöst, aber in Kalomel verwandelt; von einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure wird es als salpetersaures Quecksilberoxydul und freie Phosphorsäure aufgelöst; Aetzkaliflüssigkeit verwandelt es in ein graulichschwarzes Pulver. Es besteht in 100 Theilen aus 85,50 Quecksilberoxydul und 14,50 Phosphorsäure.

Von diesem Präparat, welches allein dispensirt werden darf, wenn Hydrargyrum phosphoricum ohne weitere nähere Bezeichnung verordnet wird, ist das corrosive Hydrargyrum oxydato-phosphoricum (Phosphorsaures Quecksilberoxyd) wesentlich verschieden, welches durch Fällung von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung durch phosphor-

saures Natron gewonnen wird; es wird von Wasser nur in geringer Menge, von Phosphorsäure und Salzsäure aber vollständig gelöst, durch Aetzkaliflüssigkeit wird es gelb gefärbt.

§ 360. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die phosphorsauren Quecksilberverbindungen als solche daran, dass sie, mit gleichviel reinem trockenen kohlensauren Natron gemengt und in einer Glasröhre geglüht, ein Sublimat von metallischem Quecksilber liefern, und einen Rückstand hinterlassen, welcher nach dem Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Essigsäure, mit Silberlösung einen gelben Niederschlag giebt. Beide Verbindungen sind leicht durch ihr Verhalten gegen Salzsäure oder Aetzkali zu unterscheiden.

HYDRARGYRUM OXYDULATO-TARTARICUM.

$Hg^2O\ \overline{T} = 3457{,}09.$

Synonyme. Hydrargyrum tartaricum, Mercurius tartarisatus, Tartras hydrargyrosus, Tartarus mercurialis, Pulvis mercurialis albus. *Prototartrate de Mercure.* Weinsteinsaures Quecksilberoxydul.

§ 361. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 1 Theil krystallisirte reine Weinsteinsäure in 10 Theilen reinem Wasser, neutralisirt die Auflösung durch die erforderliche Menge (2 Theile) kohlensauren Natrons und vermischt nun diese neutrale Lösung mit 30 Theilen salpetersaurer Quecksilberoxydullösung. Durch Wechseltausch entsteht hier salpetersaures Natron und weinsteinsaures Quecksilberoxydul, welches in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt; es wird in einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst und in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichtes getrocknet. — Durch die Anwendung von weinsteinsaurem Natron zur Fällung wird die Verunreinigung des Präparats mit sauren weinsteinsaurem Kali vermieden.

Es ist ein weisses geruchloses Pulver von schwach metallischem Geschmack, in Wasser und Salzsäure, wovon es in Calomel verwandelt wird, unlöslich, löslich in verdünnter Salpetersäure; es wird am Lichte leicht grau, verkohlt beim Erhitzen und giebt metallisches Quecksilber.

HYDRARGYRUM SULFURATUM.

$HgS = 1466{,}99.$

§ 362. 1. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum Ph. Bor. s. per trituratione paratum* (Aethiops mineralis). Gleiche Theile reines Quecksilber und ausgewaschene Schwefelblumen werden in einer steinernen Reibschaale mit einem breiten, flachen Pistille wo möglich ununterbrochen so lange zerrieben, bis alles in ein feines schwarzes Pulver verwandelt ist und eine kleine Probe, mit etwas Wasser auf Papier zerrieben, keine Metallkugeln sichtbar werden lässt. — Bequemer wird dasselbe auch erreicht, wenn man die Mischung in ein starkes Glas, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, schüttet, das verschlossene Glas in eine Schachtel mit Sägespähnen fest eingepackt und letztern an einen Windmühlenflügel, oder an die Säge einer Sägemühle, an dem Stempel einer Stampfmühle befestigt und so

durch etwa 24 Stunden den Bewegungen folgen lässt. Noch andere Vorschriften gestatten, um die Tödtung des Quecksilbers zu beschleunigen, das Pulver mit Wasser oder wohl auch mit Schwefelammoniumflüssigkeit anzufeuchten, und beim Reiben eine gelinde Wärme anzuwenden. — Einige Pharmacopöen, so die österreichische, französische, spanische und russische verordnen auf 1 Theil Schwefel, 2 Theile Quecksilber, andere anderthalb Theile, z. B. die würtembergische.

Der in vorhergehender Weise durch Reiben oder Schütteln gewonnene Quecksilbermohr ist ein feines, geruch-, geschmack- und glanzloses, schweres, schwarzes Pulver, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich, doch nimmt Salpetersäure aus dem frischbereiteten Präparat fast immer etwas Oxyd auf; concentrirte Aetzlauge dagegen löst es in der Siedehitze fast vollständig auf, ohne es in Zinnober zu verwandeln. Es besteht aus einem Gemeng von höchst geschwefeltem Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid = HgS) und freiem Schwefel, nebst mehr oder weniger mechanisch eingemengtem fein zertheilten regulinischen Quecksilber, je nachdem die Mengung mehr oder weniger lang fortgesetzt, oder mehr oder weniger durch Erwärmung unterstützt worden ist.

2. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum per fusionem paratum.* (Aethiops mineralis Ph. Batav. Suec. et Ferrar.). Man bringt den Schwefel in einem gusseisern oder irdenen Gefässe zum Schmelzen und schüttet das vorhererwärmte Quecksilber in einem dünnem Strahl und unter fortdauerndem Umrühren zu. Man fährt nach dem Eintragen des Quecksilbers mit dem Umrühren fort, bis die Vereinigung beider Stoffe vollständig erfolgt ist. Sollte die Masse sich entzünden, so muss das Gefäss vom Feuer schnell entfernt und mit einem gutschliessenden Deckel verschlossen werden. Nach dem Erkalten wird das Produckt zum feinsten Pulver zerrieben. — Dieser Quecksilbermohr ist ebenfalls nur ein Gemeng von Schwefelquecksilber und Schwefel, unterscheidet sich aber besonders durch grössere Dichtigkeit und innigeres Verbundensein der Elemente des darin enthaltenen Schwefelquecksilbers vom vorhergehenden. Salpetersäure nimmt nie Quecksilber daraus auf und es wird von Aetzlauge meistens in Zinnober umgewandelt, ohne aufgelöst zu werden.

3. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum per praecipitationem paratum* (Aethiops narcoticus *Krielii* s. Pulvis hypnoticus, weil man demselben Schlaf befördernde Wirkung beilegte). Ein Theil gereinigtes kohlensaures Kali wird mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelblumen vermischt, die Mischung in einem Porzellantiegel bis zum ruhigen Fluss erhitzt, darauf erkalten gelassen und die also gewonnene Kalischwefelleber in 20 Theilen reinem Wasser gelöst. In die filtrirte Auflösung trägt man nun unter Umrühren 1 Theil fein zerriebenes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd ein, wie man es nach der in § 348. angegebenen Weise erhält. — Hierbei entsteht durch Wechselzersetzung schwefelsaures Kali und Quecksilbersulfid, welches in Form eines höchst feinen schwarzen Pulvers sich abscheidet. Der Ueberschuss von Schwefelkalium hindert die Bildung von Mineralturpeth und die Einmengung von freiem Schwefel.

Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser anhaltend ausgesüsst, bis das Abfliessende Bleiwasser ungetrübt lässt, darauf auf Fliesspapier ausgebreitet und getrocknet. Das Präparat ist ein höscht zartes, lockeres, sammetschwarzes Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, giebt an kaustischen alkalischen Laugen nichts ab, wird aber von einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium aufgelöst; es besteht in 100 Theilen aus 86,29 Quecksilber und 13,71 Schwefel. — Wenn man es mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes ausgewaschenen Schwefelblumen innig mischt, so erhält man ein dem mineralischem Mohr vollkommen entsprechendes Gemeng aus Quecksilbersulfid und Schwefel, welches aber vor jenem deswegen den Vorzug verdient, weil seine Zusammensetzung keinen Schwankungen unterworfen ist.

4. *Hydrargyrum sulfuratum rubrum* (Cinnabaris). Das schwarze Schwefelquecksilber, wie es nach den verschiedenen, im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren gewonnen wird, ist unkrystallinisches (amorphes) Quecksilbersulfid (HgS), entweder rein, oder mit veränderlichen Quantitäten von freiem Schwefel vermengt, letzerer kann durch verdünnte kaustische Kalilauge entfernt werden. Wird dieses amorphe Quecksilbersulfid bei Ausschluss der Luft erhitzt, so verwandelt es sich bei einer gewissen Temperatur in Dampf, welcher in dem älteren Theile des Apparats krystallinisch erstarrt. Das krystallinische Sublimat erscheint jetzt dunkelcochenillroth oder hellbraunroth und nimmt beim Zerreiben eine lebhaft scharlachrothe Farbe an. Dieses rothe krystallinische Schwefelquecksilber wird Zinnober genannt; es besitzt quantitativ und qualitativ genau dieselbe Zusammensetzung, wie das vom freien Schwefel befreite schwarze Sulfid und es wird daher die Verschiedenheit des äussern Ansehens nur durch die verschiedene Aggregationsweise der kleinsten Theilchen bedingt.

Aber nicht bloss durch Sublimation, sondern auch auf nassem Wege lässt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothes umwandeln, indem man nämlich auf nassem Wege bereitetes Schwefelquecksilber mit einer Auflösung von Schwefel in Aetzkalilauge bis zu einem bestimmten Punkte eindampft. Zu einem gewissen Zeitpunkte wandelt sich die schwarze Farbe schnell in eine rothe um. Diese Umwandlung beruht wahrscheinlich darauf, dass sich die schwarze Verbindung in der Auflösung von einer Verbindung aus Quecksilbersulfid und Schwefelkalium auflöst und herauskrystallisirt, an deren Stelle sich frisches wieder auflöst, so dass diese Erscheinung ganz von derselben Art ist, als wenn man einen pulverförmigen Niederschlag mit seiner concentrirten Auflösung stehen lässt, in welchen er sich nach und nach auflöst, indem aus derselben Auflösung sich Krystalle absondern, da das Lösungsvermögen der Körper durch die Krystallisationskraft vermindert wird; hinzu kommt vielleicht auch noch, dass die rothe eine innigere Verbindung von Schwefel und Quecksilber ist, als die schwarze (*Mitscherlich*).

Zur Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege ist es auch nicht einmal nothwendig, die schwarze Verbindung vorher darzustellen, sondern man kann ihn auch durch unmittelbare Anwendung von metallischem Quecksilber erzeugen. Zu diesem Behufe bringt man 300 Th.

Quecksilber, 104 Th. Schwefel, 75 Th. Aetzkali und 400 Th. Wasser in ein dadurch nicht ganz angefüllt werdendes Gefäss, verschliesst dasselbe und erhält es in einer fortdauernd schüttelnden Bewegung bei einer Temperatur zwischen 40—45° C. Nach einiger Zeit ist das Quecksilber in rothes Schwefelquecksilber verwandelt. — Nach *Th. Martius* wird ein Gemenge von 1 Th. Schwefelblüthe und 7 Theilen Quecksilber in einem starken gläsernen Gefäss mit 2—3 Theilen concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, dass noch 1 Th. des Glases leer bleibt, und das Gefäss zwischen Sägespänen recht fest in einem Kästchen verpackt und an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wo durch das beständige Schütteln binnen 2—3 Tagen der schönste Zinnober gebildet ist.

Nach *Liebig* erhält man auch durch Digeriren von ammoniakalischem weissen Quecksilberpräcipitat mit Schwefelammoniumflüssigkeit, die mit Schwefel gesättigt ist, in sehr kurzer Zeit einen sehr schönen Zinnober.

Der auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Zinnober stellt eine dunkelrothe, glänzende, krystallinisch-strahlige Masse dar von 8,12 spec. Gew.; der präparirte oder auch auf nassem Wege erhaltene erscheint als ein äusserst feines Pulver von angenehmer, feurigrother Farbe. Er ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Säuren und alkalischen Laugen unlöslich, wird aber von Königswasser aufgelöst unter Bildung von Aetzsublimat und Schwefelsäure. In der Hitze ist er vollkommen flüchtig: geschieht die Erhitzung bei Zutritt der Luft, so findet eine theilweise Oxydation des Schwefels zu schwefeliger Säure statt, und es entweicht gleichzeitig metallisches Quecksilber.

§ 363. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Schwefelquecksilber an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle und in der Glasröhre ohne und mit Soda; auf der Kohle wird es gänzlich verflüchtigt unter Entwickelung von schwefeliger Säure, ohne einen Beschlag auf der Kohle abzusetzen; in der Glasröhre für sich allein erhitzt, wird es ohne Rückstand sublimirt, mit Soda gemengt und erhitzt liefert es metallisches Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit bedingt:

1. beim Quecksilbermohr

a. dass mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkugeln darin erkannt werden;

b. dass er sich auf der Kohle vor dem Löthrohre vollständig verflüchtige, ohne die Kohle zu beschagen — ein fixer Rückstand würde feuerbeständige Beimischungen, ein weisser Beschlag Spiessglanz verrathen;

c. eine vollkommene Unlöslickeit in reiner Salzsäure und Essigsäure, so dass keine der abfiltrirten sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Veränderung erleidet — das Gegentheil würde im ersten Falle beigemengtes Oxyd, im zweiten Falle Oxydul zu erkennen geben. — Gänzliche Unlöslichkeit in Salpetersäure ist eher ein Beweis für die nicht vorschriftsmässige Bereitung auf kaltem Wege, als umgekehrt.

2. beim Zinnober

a. vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf der Kohle, ohne irgend einen Beschlag auf letztere abzusetzen — ein braungelber nach dem Erkalten hellgelb erscheinender Beschlag verräth eine Beimengung von rothem Bleioxyd (Mennige) oder auch Chromzinnober (rothes chromsaures Bleioxyd);

b. vollständige Unlöslichkeit in erwärmter reiner Salzsäure, so dass die ab-

filtrirte Säure weder vor, noch nach der Neutralisation mit Aetzammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Trübung erleidet — das Gegentheil würde in dem einen und dem andern Falle eine Verunreinigung mit anderweitigen, dem Zinnober äusserlich ähnlichen Metallverbindungen als Mennige, Quecksilber- und Eisenoxyd zu erkennen geben.

HYDRARGYRUM SULFURATO-STIBIATUM.

Synonyme. Hydrargyrum stibiato-sulfuratum, Aethiops antimonialis s. antimoniato-mercurialis *Huxhami* s. *Malouini*, Sulfuretum nigrum Hydrargyri et Stibii, Sulfuretum Hydrargyri stibiatum, Mercurius cum Antimonio. *Ethiops antimonial* ou *de Malouin*, *Sulfure de Mercure et d'Antimoine.* Spiessglanzmohr.

§ 364. *Bereitung und Eigenschaften.* Nach Vorschrift der preussischen, österreichischen, hannöverschen, hessischen, sächsischen und holsteinschen Pharmakopöe wird dieses Mittel durch innige Mengung von schwarzem Schwefelantimon, Schwefel nnd metallischem Quecksilber bereitet, bis etwas davon mit ein wenig Wasser auf Papier zerrieben keine Quecksilberkugeln mehr erkennen lässt. Andere Pharmakopöen, darunter die badische, bayersche, lippische, dänische und russische lassen den Schwefel weg. — Zwischen beiden Präparaten ist natürlicherweise ein grosser Unterschied, das erstere enthält wenig oder gar kein metallisches Qnecksilber, das letztere ist aber nur ein mechanisches Gemeng von Schwefelspiessglanz und fein zertheiltem metallischem Quecksilber.

Der Spiessglanzmohr ist ein glanzloses, feines, geruch- und geschmackloses, schweres, schwarzes Pulver in Wasser und Weingeist unlöslich.

§ 365. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Spiessglanzmohr an seinem Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle, in der Löthrohrflamme und in der Glasröhre. Auf der Kohle erhitzt, entwickelt er schwefelige Säure, liefert spröde Metallkörner, und beschlägt die Kohle weiss; in der Glasröhre mit Soda erhitzt, giebt er metallisches Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit erfordert:

a. dass mit bewaffnetem Auge weder Quecksilberkügelchen, noch glänzende Spiessglanztheilchen darin entdeckt werden;

b. dass er sich in erwärmter reiner Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas theilweise auflöse, und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser einen rein orangegelben Niederschlag liefere, welcher durch Schwefelammonium vollständig aufgenommen wird — ein dunkler Rückstand verräth entweder Quecksilberoxyd oder irgend ein anderes vom Schwefelwasserstoff mit dunkler Farbe fällbares Metall.

HYDROGENIUM.

H = 6,2398.

Synonyme. Aër inflammabilis. *Hydrogène.* Wasserstoff, wassererzeugender Stoff und, insofern er als Gas erscheint, Wasserstoffgas, brennbare Luft, entzündbare Luft.

§ 366. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Wasserstoff gehört zur Masse der Metalloide (S. 18) und erscheint in reinster Form permanent gasförmig; er ist der leichteste aller ponderablen Körper,

sein spec. Gewicht beträgt nämlich im Vergleich zu dem der atmosphärischen Luft nur 0,0688, er ist mithin 14½ mal leichter als diese, daher seine Anwendung zu ärostatischen Maschinen. Ueber AG. und MG. vergleiche S. 38. — Der Wasserstoff macht einen Hauptbestandtheil des Wassers aus, er ist darin zu 11 Proc. dem Gewichte nach enthalten, und kann auch daraus in isolirter Gestalt abgeschieden werden, wenn man das Wasser mit einem Körper in Berührung bringt, welcher unter gewissen Verhältnissen eine grössere Anziehung zum Sauerstoff äussert, als der Wasserstoff, und fähig ist, jenen aus seiner Verbindung mit diesem letzteren zu trennen. Dieses findet unter andern statt, wenn Wasserdämpfe über glühendes Eisen oder Zink geleitet werden; die Metalle oxydiren sich und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die genannten Metalle mit verdünnter Schwefelsäure übergossen werden, und dieses letztere ist auch der gewöhnliche Weg, welchen man zur Gewinnung von Wasserstoffgas einschlägt, nur ist das so gewonnene Gas nicht ganz rein, wie schon sein unangenehmer Geruch beweist, da reines Wasserstoffgas geruchlos ist. Um es zu reinigen, lässt man es, bevor man es auffängt, durch eine Auflösung von Kali in Wasser gehen, und schiebt dann unter Wasser in jede der damit angefüllten Flaschen, vor dem Verschliessen derselben, ein cylindrisches Stück wohl ausgeglühter Holzkohle, und lässt diese mit dem Gas in Berührung. Die Kohle absorbirt nach und nach den riechenden Stoff, und lässt das Gas rein zurück — Wünscht man zu irgend einem therapeutischen oder physiologischen Versuche die Luft irgend eines Raumes mit reinem Wasserstoffgas anzuschwängern, so verfährt man am zweckmässigsten auf die Art, dass man spiralförmig in einander gerollte Streifen von Zink- und Eisenblech in einem Gefässe mit Aetzkaliauflösung übergiesst und erwärmt. Das Zink oxydirt sich zu Oxyd, welches von der Kalilauge aufgenommen wird, und es entweicht geruchloses reines Wasserstoffgas; das Eisen erleidet dabei keine Veränderung, es dient nur dazu durch seine Berührung die chemische Wirksamkeit des Zinks zu steigern.

Das Wasserstoffgas ist im reinsten Zustande farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist fast unlöslich, brennbar, lässt sich durch den elektrischen Funken, weissglühende und brennende Körper entzünden und verbrennt mit einer gelblichen, am Tageslichte kaum sichtbaren Flamme, unter Entwickelung von grosser Hitze, indem es sein halbes Volum Sauerstoffgas absorbirt und Wasserdampf erzeugt *). Es ist unfähig, das Verbrennen anderer brennbarer Körper zu unterhalten, ebenso das Athmen der Thiere, doch ist es an und für sich nicht tödtlich, und Menschen können ohne Nachtheil eine lange Weile Luft einathmen, worin das Stickgas zum Theil durch Wasserstoffgas ersetzt ist. Man hat es in der Lungenschwindsucht als Heilmittel anzuwenden versucht.

---

*) Ein Gemisch aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas wird Knallgas genannt, weil es in Berührung mit einem zündenden Körper mit heftigem Knall explodirt. Man bedient sich eines solchen entzündeten Gasstroms (Knallgasgebläs), um die möglichste stärkste Hitze hervorzubringen.

HYOSCYAMIUM.

Synonyme. Hyoscyamium. *Hyoscyamine.* Hyoscyamin.

§ 367. *Vorkommen und Bereitung.* Das Hyoscyamin gehört zur Abtheilung der mit alkalischen Eigenschaften begabten organischen Verbindungen; es ist im Hyoscyamus niger und albus enthalten, seine Ausscheidung ist aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden wegen dessen leichter Zersetzbarkeit. Man zieht die Saamen mit Weingeist ohne oder mit Säurezusatz, auch mit Wasser heiss aus, verdampft die Auszüge in gelindester Wärme, reinigt sie durch wiederholtes Behandeln mit Kohle, Schwefelsäure und Filtriren, versetzt die ziemlich entfärbten und durch Verdampfen eingeengten Auszüge mit überschüssigem kohlensaurem Natron im gepülverten, festen, krystallisirten Zustande, befreit den Niederschlag so schnell als möglich durch Pressen und Behandeln mit absolutem Alkohol vom fixen Alkali, behandelt gleichzeitig die Mutterlauge mit Aether, vereinigt die Aether und Weingeist haltigen Flüssigkeiten, versetzt sie wieder mit Kalk, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Blutlaugenkohle, zieht den Aether und Weingeist grösstentheils ab und dampft zuletzt unter Zusatz von wenig Wasser in sehr gelinder Wärme. Ist das Hyoscyamin noch nicht farblos, so muss es nochmals an Säure gebunden und wie angeführt behandelt werden.

Eigenschaften. Es ist krystallisirbar, im reinen Zustande geruchlos, von scharfem, tabaksähnlichen Geschmacke, an der Luft unveränderlich, schmilzt in gelinder Wärme, lässt sich bei grösserer Hitze überdestilliren, ist in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich; die wässrige Flüssigkeit reagirt alkalisch, erleidet bei Luftzutritt eine allmälige Zersetzung, wird durch Gallustinctur in weissen Flocken, durch Jodtinctur kermesfarben, durch Platinlösung nicht gefällt. Mit den Säuren bildet es neutrale Salze, welche, wie das Hyoscyamin selbst, sehr giftig wirken und, aufs Auge gebracht, die Pupille erweitern, jedoch nicht so stark wie Atropin.

IODUM.

$J = 789{,}75$.

Synonyme. Iodium, Iodina, Iodinum *Jode.* Jod.

§ 368. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Jod ist eine Entdeckung neuerer Zeit, es wurde ers 1811 von *Courtois*, einem technischen Chemiker in Paris, entdeckt in der Mutterlauge einer Art roher Soda, welche aus der Asche verschiedener, zur Gattung Fucus gehörender Seegewächse gewonnen wird, und die im Handel unter dem Namen Varec und Kelp bekannt ist. Im Jahre 1813 legten *Clement* und *Desormes* diese Entdeckung zuerst dem französischen Institut vor, worauf *H. Davy* und noch ausführlicher *Gay-Lussac* die chemischen Verhältnisse des neuen Körpers ermittelten, und demselben den obigen Namen beilegten, welcher von ἰοειδής, veilchenblau, abgeleitet ist, weil er im gasförmigen Zustande prachtvoll veilchenblau gefärbt erscheint. Es gehört den nichtmetallischen Elementen an und macht im Verein mit Chlor, Brom und Fluor eine eigene Gattung derselben aus, deren

ebengenannte Glieder im chemischen Systeme mit dem Namen Haloïde oder Salzbilder bezeichnet werden, weil sie mit den Metallen Verbindungen eingehen, die die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen darbieten. Es ist in der Natur nicht minder verbreitet als Chlor, wird aber stets nur in sehr geringer Menge angetroffen und wie letzteres nirgends isolirt, sondern immer nur in Verbindung mit Metallen, besonders Leichtmetallen, als Begleiter der entsprechenden Chlorverbindungen, wie z. B. in fast allen salinischen Mineralwässern, im Steinsalz, im Meerwasser. Wiewohl letzteres als die eigentliche Hauptquelle des Vorkommen des Jods betrachtet werden muss, so ist es doch erst nach mehren misslungenen Versuchen gelungen, es darin nachzuweisen. Aus dem Meerwasser wird das Jod von den meisten, vielleicht allen darin lebenden Organismen mehr oder weniger leicht aufgenommen, und vom Organismus assimilirt. Auch im Mineralreiche, obwohl sehr sparsam, ist das Jod in Verbindung mit Silber aufgefunden worden. — Behufs der Gewinnung des Jods im Grossen, wird das aus den jodreichen Strandpflanzen gewonnene Varec oder Kelp mit Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen und Krystallisation zum grössten Theile von den jodleeren krystallisirbaren Salzen befreit, und die nicht weiter krystallisirbare Mutterlauge endlich, welche hauptsächlich Jodnatrium verunreinigt durch Chlornatrium, Schwefelnatrium und kohlensaures Natron enthält, mit concentrirter Schwefelsäure in Ueberschuss der Destillation in irdenen Gefässen unterworfen. Es wird hierbei Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff entwickelt; letzterer aber zersetzt sich im Augenblicke seiner Entstehung mit Schwefelsäure auf die Weise, dass sich Wasser und schwefelige Säure bilden und das Jod frei wird, welches als violettes Gas den Apparat anfüllt, und sich in den kalten Vorlagen verdichtet. Es wird durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreit und von Neuem sublimirt.

§ 369. *Eigenschaften.* Im isolirten Zustand, unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, erscheint das Jod in Gestalt von trocknen, dunkelgrauen, graphitähnlichen, metallisch glänzenden, mit rothem Lichte durchscheinenden Blättchen; aus der concentrirten Auflösung in Essigsäure oder Jodwasserstoffsäure krystallisirt es in sehr spitzen rhombischen Oktaëdern mit zugeschärften spitzen Ecken. Es ist weich, zerreiblich, besitzt ein spec. Gewicht = 4,948; schmilzt bei + 107° C., siedet bei 178° C., und verwandelt sich in ein schön dunkelviolettes Gas, dessen spec, Gewicht, auf 0° und 0,76 Meter Barometerstand reducirt, nach dem Versuche 8,716 beträgt; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich bei weit niedrigerer Temperatur. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, riecht chlorähnlich, doch schwächer, schmeckt herb und scharf. Es wirkt zerstörend auf den Organismus, färbt die meisten organischen Substanzen braun, die stärkemehlhaltigen blau. Es ist in 7000 Theilen reinem, bedeutender in salzhaltigem Wasser zu einer hellbräunlichen und in 10 Theilen alkoholisirtem Weingeist zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit löslich. Auch in Aether und ätherischen Oelen ist es löslich. Bei Bereitung dieser letzteren Auflösungen muss man das Jod in kleinen Portionen in das

Oel eintragen, aber nicht umgekehrt, indem im letzteren Falle leicht gefährliche Explosionen stattfinden können. Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol) löst das Jod mit starker Verdunkelung auf, $^1/_{1000}$ Jod färbt den Schwefelkohlenstoff noch blauroth und $^1/_{2000}$ noch rosenroth. Die wässerige Jodlösung bleicht nicht Pflanzenfarben, färbt aber die Haut, Papier, Leinen, Holz, vorübergehend braun und Stärkemehlkleister blau. Die Auflösung des Jods in Weingeist wird unter dem Namen Jodtinctur (Tinctura Jodii) als Arzneimittel angewandt, sie enthält, wie schon erwähnt wurde, $^1/_{10}$ Jod in Auflösung, besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe, wird durch wenig Wasser getrübt, von vielem Wasser aber ohne alle Trübung aufgelöst. Wegen der mannigfaltigen zersetzenden Einwirkungen, welche das Jod auf anderweitige Verbindungen ausübt, ist es am zweckmässigsten, die Jodtinctur ohne allen Zusatz zu verordnen und reines oder zuckerhaltiges Wasser als Verdünnungsmittel anzuwenden *). Besonders muss das Zusammenbringen von Jod oder Jodtinctur mit Ammoniak oder einem Ammoniaksalze vermieden werden, weil sonst hierdurch leicht die Erzeugung von Jodstickstoff veranlasst werden könnte, welcher ein sehr gefährlicher, heftig explodirender Körper ist.

§ 370. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Jod als solches leicht an den eben erwähnten äusseren Kennzeichen und an den violetten Dämpfen, welche es beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt. In einfacher Auflösung, dieselbe sei noch so verdünnt, kann das Jod leicht an der eigenthümlichen Reaction, welche es gegen in Wasser aufgelöstes Stärkemehl ausübt erkannt werden. Giesst man nämlich zu einer freies Jod haltigen Flüssigkeit etwas von einer heiss bereiteten Lösung von Stärkemehl in Wasser, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine dunkelblaue, violette oder röthliche Farbe an, je nach der Menge des vorhandenen freien Jods. Diese Reaction ist noch in einer Flüssigkeit sichtbar, welche nur $^1/_{1000000}$ Jod enthält; sie rührt nicht daher, dass sich eine blau gefärbte Verbindung des mit organischer Structur begabten Stärkemehls mit Jod bildet, denn eine solche Verbindung ist nicht wohl möglich, sondern das Jod schlägt sich in Form der feinsten Zertheilung auf die aufgequollenen Stärkemehlkügelchen nieder

*) Anstatt der Jodtinctur, deren Gebruch in grösseren Dosen gewöhnlich nachtheilige örtliche Reitzungen nach sich zieht, empfiehlt *Buchanan*, Arzt am Krankenhause zu Glasgow, die Anwendung des Jodstärkemehls (Amylum jodatum) welches er folgendermaassen bereiten lässt. Man nimmt 24 Gran Jod und 1 Unze Stärkemehl. Das Jod wird zuerst mit etwas Wasser zerrieben, und dann das Stärkemehl nach und nach hinzugemischt. Das Pulver wird in ganz gelinder Wärme getrocknet und in einem wohl verschlossenem Gefässe aufbewahrt. Es besitzt eine röthlich blaue Farbe. Eine halbe Unze von diesem Präparate, worin sich 12 Gran Jod befinden, in Zeit von 24 Stunden gegeben, bewirkte, nach der Angabe desselben Arztes, nie bedenkliche Symptome, während bei Anwendung des Jods als Tinctur die Gabe desselben auf 2 bis 4 Gr. innerhalb derselben Zeit beschränkt werden musste.

Lugol's Jodwasser oder Jodsolution enthält auf 1 Pf. Wasser 1 Gr. Jod und 12 Gr. Kochsalz. Der Zusatz des Letzteren hat zum Zwecke, die Auflösung des Jods mit Wasser zu befördern, eine Eigenschaft, die es mit den meisten Salzen gemein hat. Das Jodwasser wird im Sonnenlichte entfärbt, indem sich auf Kosten des Wassers Jodwasserstoff und Jodsäure erzeugt. — Aqua hydrojodica des Hamburger Codex wird bereitet durch Auflösen von 2 Gr. Jod und 4 Gr Jodkalium in 2 Pfunden Wasser.

und färbt diese dadurch blau, denn dies ist die Farbe des fein zertheilten Jods. — Die gute Beschaffenheit des Jod's giebt sich kund:

a. durch Trockenheit;

b. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen im Porzellantiegel über der Weingeistlampe, und

c durch vollständige Auflöslichkeit in starkem Alkohol.

§ 371. *Jodverbindungen.* Rücksichtlich seines chemischen Verhaltens steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, so dass, was in dieser Beziehung von letzteren gilt, in den meisten Fällen auch auf das Jod angewandt werden kann. Gleich dem Chlor und Brom ist es ein säuerndes und auch ein säurungsfähiges Element. Zwei Volume Jodgas sind 1 Volum Sauerstoffgas äquivalent, daher das MG. des Jods durch J^2 bezeichnet wird. In Verbindung mit Sauerstoff erzeugt es zwei kräftige Säuren, Jodsäure $= J^2O^5$ und Ueberjodsäure $= J^2O^7$, worin Jod der gesäuerte, elektropositive, Bestandtheil ist; dagegen tritt es in der Jodwasserstoffsäure als säuerndes (elektronegatives) Princip auf. Auch mit Chlor, Brom, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff vereinigt sich das Jod in bestimmten Verhältnissen, und bildet Verbindungen, welche weder saure noch basische Eigenschaften besitzen. Die Verbindungen des Jod's mit Metallen (Jodeta) werden Jodüre oder Jodide genannt, je nachdem die Verbindung dem Oxydul oder dem Oxyd desselben Metalles entspricht. Zuweilen werden diese Verbindungen auch als Jodwasserstoffsaure Salze (Sales hydrojodici) bezeichnet, indess mit Unrecht, und es gilt von ihnen dasselbe was § 47 von den entsprechenden Chlorverbindungen, den sogenannten salzsauren Salzen, gesagt ist. — Die Jodmetalle sind in Wasser zum Theil löslich, zum Theil unlöslich, die ersteren verursachen in Bleiauflösungen einen citronengelben, in Quecksilberoxydlösung, ebenso in einer Auflösung von Aetzsublimat einen rothen, in Quecksilberoxydullösung einen grünlich-gelben, in aufgelösten Silbersalzen einen gelblich-weissen, in Aetzammoniak unlöslichen, Niederschlag. Mit Palladiumchlorür oder salpetersaurer Palladiumoxydullösung geben sie, selbst bei ungemein grosser Verdünnung, einen braunschwarzen Niederschlag (Jodpalladium), in einer mit schwefeliger Säure angeschwängerten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken sie einen weissen Niederschlag von Kupferjodür. Chlor zersetzt die Jodmetalle und macht Jod frei; wird hierbei ein Ueberschuss von Chlor angewandt, so entsteht Chlorjod. Dem Chlor ähnlich wirkt Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, nur ist hier ein Ueberschuss der Zersetzungsmitteln ohne Wirkung auf das freie Jod.

§ 372. *Jodwasserstoffsäure.* (Jodidum hydricum, Acidum hydrojodicum s. jodhydricum), Die Jodwasserstoffsäure ist in ihrem reinen Zustande ein Gas von hohem spec. Gewicht (4,440), in einem Volum desselben sind $\frac{1}{2}$ Volum Jodgas und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoffgas enthalten, daher die Bezeichnung JH oder J^2H^2. Das Jodwasserstoffgas wird vom Wasser sehr schnell absorbirt; die Auflösung ist die flüssige Jodwasserstoffsäure oder Hydriodsäure, eine im concentrirten Zustande farblose rauchende Flüssigkeit, im Geruch und Geschmack

der rauchenden Chlorwasserstoffsäure gleich, aber von weit höherem spec. Gewicht.

Die Jodwasserstoffsäure ist sehr leicht zersetzbar, daher sie noch weit weniger als die Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise sich bereiten lässt, wie die Chlorwasserstoffsäure, denn wollte man versuchen Jodkalium mit wasserhaltiger Schwefelsäure zu destilliren, so würde man wohl Jod, aber keine Jodwasserstoffsäure erhalten, weil Jodwasserstoff und Schwefelsäure sich wechselseitig zerlegen in schwefelige Säure, Wasser und Jod. — Behufs der medizinischen oder sonstiger pharmaceutischer Anwendung bereitet man die flüssige Jodwasserstoffsäure am besten folgendermaassen: Man übergiesst in einem Porzellangefäss 1 Theil fein zerriebenes Jod mit 10 Theilen destillirtem Wasser, und leitet nun in diese Mischung unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe, um das Zusammenbacken des Jods zu verhindern, so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis alles Jod verschwunden ist, und die milchweise Mischung stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man giesst die trübe Flüssigkeit in ein Glas mit gut schliessendem Glaspfropfen, welche man zu diesem Behufe mit geschmolzenem Cautschouc bestreicht, und lässt sie klar werden. Man trennt die Flüssigkeit durch Abgiessen und Filtriren von dem abgelagerten Schwefel, süsst das Filter mit etwa 2 Theilen Wasser aus, schwängert das Filtrat abermals stark mit Schwefelwasserstoffgas an und bringt es endlich in einen kleinen, aus einer tubulirten Retorte und tubulirten Vorlage bestehendon Destillirapparat. In dem Tubus der Vorlage wird mittelst eines durchbohrten Pfropfens eine feine an beiden Enden offene Glasröhre befestigt, um der sich ausdehnenden Luft als Ausweg zu dienen; der Tubus der Retorte aber wird mit einem gut schliessenden Glaspfropfen verschlossen. Man destillirt nun von der sauren Flüssigkeit 2 Theile Wässrigkeit ab, lässt erkalten, giesst den Rest in ein vorher tarirtes Gefäss ab, fügt, wenn es weniger als 10 Theile betragen sollte, die erforderliche Menge heisses destillirtes Wasser zu, und verschliesst dann das Gefäss in der oben angeführten Weise luftdicht. Das Destillat in der Vorlage ist nur schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und wird weggegossen.

Die in der eben beschriebenen Weise gewonnene saure Flüssigkeit enthält nahe $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts reine Jodwasserstoffsäure in Auflösung; sie ist geruch- und farblos, in Berührung mit der Luft aber färbt sie sich schnell gelb und bei dauerndem Luftzutritte allmälig immer dunkler, indem durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft ein Theil des Wasserstoffs oxydirt wird, das hierdurch aber frei gewordene Jod in der übrigen Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt und derselben jene Färbung ertheilt. — Durch Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet die wässrige Jodwasserstoffsäure ähnliche Veränderungen, wie die Auflösung der Jodmetalle. Die basischen Metalloxyde werden von ihr unter Wassererzeugung in Jodmetalle verwandelt, nicht aber in jodwasserstoffsaure Salze, wie die falsche Benennung Sales hydrojodici, welche man häufig diesen Verbindungen giebt, andeutet. Sie löst mehre Metalle z. B. Eisen, Zink, unter Freiwerden des Wasserstoffs auf und zersetzt die Silber-, Quecksilber-, Blei-, Wismuth und Ku-

pfersalze, damit Niederschläge von unlöslichen Jodmetallen erzeugend; sie selbst wird sowohl in gasförmigen als auch im concentrirten Zustande durch viele Metalle zerlegt, welche auf die Chlorwasserstoffsäure keine Wirkung ausüben, wie z. B. durch Silber und Quecksilber.

KALIUM.

K = 489,92.

Synonyme. Potassium. *Potassium.* Kalium, Kalimetall.

§ 373. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Kalium ist in der Natur, besonders im Mineralreiche häufig verbreitet, die Pflanzenasche ist aber vorzugsweise das Material, woraus das Kalium in einem Zustande gewonnen wird, in welchem es zur Darstellung der meisten Kaliumverbindungen geeignet ist. Die Pflanzen entnehmen aber ihr Kalium aus dem Boden, worin sie vegetiren, da es für die meisten derselben ein wesentliches Erforderniss ihres Wachsens und Gedeihens ist. Das Kalium bildet im Zustande von Sauerstoffkalium (Kaliumoxyd, Kali) einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gesteine, besonders aber des Feldspaths, Glimmers, Thon's und somit auch der Feldspath-, Thon- und Glimmergesteine. In diesen Mineralien findet sich das Kali mit Kieselsäure verbunden; das kohlensäurehaltige Wasser, welches den Boden tränkt, zersetzt allmälig diese Gesteine und nimmt kohlensaures Kali und Kieselsäure auf, welche mit dem Wasser von den Pflanzen aufgenommen werden. Das Wasser dunstet wieder ab; jene nicht flüchtigen Mineralstoffe bleiben aber in der Pflanze und werden von dem Organismus assimilirt. Das kohlensaure Kali verwandelt sich in den Pflanzen, indem es von den darin vorhandenen und theilweise auch wohl unter seinem Einflusse erzeugten Pflanzensäuren in pflanzensaure Kalisalze, welche beim Einäschern der Pflanzen wieder in kohlensaures verwandelt werden. Die Pflanzenasche enthält daher kohlensaures Kali, nebenbei aber auch etwas kieselsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, welche während der Verbrennung durch die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf die Kieselsäure und die schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheile der Pflanzen entstanden sind. Durch Auslaugen u. s. w. kann das kohlensaure Kali aus der Pflanzenasche ziemlich rein abgeschieden und durch Erhitzung desselben mit Kohle in geeigneten Apparaten Kalimetall daraus gewonnen werden. Wegen der sehr hohen Temperatur, welche zur Reduction erfordert wird und wegen der grossen Entzündlichkeit des Kalimetalls ist die Operation mit mannigfaltigen Schwierigkeiten verknüpft, daher das Product auch ziemlich kostbar, obgleich der Werth der nothwendigen Materialien verhältnissmässig nur gering ist.

Die Isolirung des Kaliums bei diesem Prozesse scheint überhaupt durch die Entstehung einer eigenthümlichen Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd, deren Zusammensetzung der Formel $2K + 7CO$ entspricht, bedingt aber auch sehr beschränkt zu sein, nämlich:

Kohlensaures Kali.		Kohle.		Kohlenoxydkalium.		Kalium.
$7KOCO^2$	+	$14C$	=	$3(2K + 7CO)$	+	K.

Diese eben erwähnte Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd, welche auch

direct durch Hinüberleiten von trockenem Kohlenoxydgas über geschmolzenes Kalium gebildet werden kann, ist ausserdem noch merkwürdig durch die interessanten Producte, zu deren Erzeugung sie Anlass giebt. In Berührung mit Wasser wird sie zersetzt, oft unter Feuererscheinung, es wird viel brennbares Gas entwickelt, und die Auflösung, welche roth gefärbt erscheint, enthält nun eine Verbindung von Kali, mit einer eigenthümlichen Säure aufgelöst, welche letztere Rhodizinsäure (Rhodizonsäure) genannt worden ist, wegen ihrer Eigenschaft, roth gefärbte Salze zu bilden. Ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel C^7O^7, in ihren Salzen nimmt sie 3 MG. Base auf. Wird rhodizinsaures Kali ($= 3\,KO + C^7O^7$) in Wasser aufgelöst und die Auflösung wieder abgedampft, so geht die rothgelbe Farbe bald in eine pommeranzengelbe über, und man erhält ein gelbes und ein farbloses Salz krystallisirt, während die Mutterlauge freies Kali zurück hält. Das gelbe Salz ist eine Verbindung von Kali mit einer Säure anderer Art, deren Bildung ebenfalls nur unter diesen Verhältnissen beobachtet worden ist, und die wegen ihrer Eigenschaft, gelb gefärbte Salze zu geben, den Namen Krokonsäure erhalten hat. Ihre Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen C^5O^4: sie nimmt in ihren Salzen 1 MG. Basis auf. Das farblose Salz ist oxalsaures Kali. Ein MG. rhodizinsaures Kali zerfällt sonach in Berührung mit Wasser in $KOC^5O^4 + KOC^2O^3 + KO$. Die Krokonsäure ist von *L. Gmelin*, die Rhodizinsäure von *Heller* entdeckt, die Zusammensetzung der letzteren aber von *Thaulow* richtig ermittelt worden.

Das Kalium ist zinnweiss, auf frischem Schnitte stark glänzend, bei 0° fest, spröde, bei + 20° weich wie Wachs, bei + 55° vollkommen flüssig, verflüchtigt sich in Rothglühhitze in grünen Dämpfen und lässt sich destilliren. Es besitzt unter allen einfachen Stoffen die grösste Anziehung zum Sauerstoff, entzieht ihn fast allen Körpern, oxydirt sich schnell an der Luft, bei höherer Temperatur unter Feuerentwickelung. Letzteres findet ebenfalls statt, wenn es in Wasser geworfen wird; die Feuerentwickelung rührt aber hier nicht sowohl vom Kalium, als vielmehr vom Wasserstoff her, welcher aus dem Wasser entwickelt, an der Luft wieder entzündet, und von Neuem zu Wasser wird. Das Wasser enthält nun Kali gelöst. Dieser leichten Oxydirbarkeit wegen wird das Kalium unter rectificirtem Steinöl, einer sauerstofffreien Substanz, aufbewahrt. Man hat in neuerer Zeit die Anwendung des Kaliums als Moxa, anstatt des Glüheisens, in Vorschlag gebracht.

§ 374. *Kaliumverbindungen.* Das Kalium verbindet sich mit Sauerstoff zu basischem Kaliumoxyd oder Kali (KO) und zu Kaliumhyperoxyd (KO^3); das erstere bildet die Grundlage der Kalium-Sauerstoffsalze. Mit Schwefel verbindet es sich in noch zahlreicheren Verhältnissen; die niedrigste Schwefelungsstufe, welche dem basischen Kaliumoxyd entspricht, besitzt ebenfalls basische Eigenschaften und bildet die Grundlage der Kalium-Schwefelsalze. Mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan erzeugt es die Kaliumhaloïdsalze.

Die Kaliumsalze sind meistens alle in Wasser löslich, einige leicht, andere schwer. In den nicht allzuverdünnten Lösungen der in Wasser löslichen Kaliumoxyd- und Kaliumhaloidsalze bringt aufgelöste Weinsteinsäure sogleich oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von schwer löslichem sauren weinsteinsauren Kali hervor.

Ebenso erzeugt Platinchlorid in denselben Lösungen einen gelben Niederschlag, welcher eine schwerlösliche Verbindung von Chlorkalium mit Platinchlorid ($KCl^2 + PtCl^4$) ist. Die Anwesenheit von freier Salzsäure begünstigt die Bildung dieses Niederschlages. Die Grenze der Reaction ist für beide Reagentien ungefähr die 150fache Verdünnung des Kalisalzes; doch sind hier schon einige Stunden Zeit erforderlich, bevor die Erscheinung eintritt, wobei aber der Niederschlag um so deutlicher krystallisirt erscheint. Man muss übrigens, um bei beiden Prüfungen nicht irre geführt zu werden, sich vorher die Ueberzeugung verschaffen, dass die fragliche Flüssigkeit kein Ammoniak enthält, welches mit Weinsteinsäure und Chlorplatin ähnliche Erscheinungen wie Kali verursacht. Man versetzt zu diesem Behufe die Flüssigkeit mit reinem kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht bis zur Trockene ein, nimmt mit Wasser auf, filtrirt, wenn diess nöthig sein sollte, und prüft nun das klare Filtrat mit den genannten Reagentien.

Auch vor dem Löthrohre können viele Kaliverbindungen erkannt werden; es zeigen nämlich mehrere derselben die eigenthümliche Erscheinung, dass, wenn sie auf dem zu einem Oehre umgebogenen Ende eines Platindraths durch die Flamme des Löthrohrs geschmolzen werden, und zwar so, dass die Spitze der innern Flamme die Probe berührt, die äussere Flamme sich violett färbt. Ein Natronsalz ertheilt unter gleichen Umständen der Flamme eine gelbe Farbe, und zwar ist diese letztere so vorwaltend, dass wenn ein Kalisalz nur wenig Natron enthält, nicht die violette, sondern die gelbe Farbe zum Vorschein kommt.

KALIUM BROMATUM.

$KBr^2 = 1468,220.$

Synonyme. Brometum kalicum s. Kalii s. Potassii, Kali hydrobromicum s. Hydrobromas kalicus quorumdam Autor. *Bromure de Potassium.* Bromkalium, fälschlich bromwasserstoffsaures Kali.

§ 375. *Bereitung und Eigenschaften.* Man bereitet Bromwasserstoffsäure nach der in § 201 angegebenen Weise, neutralisirt diese mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und setzt dem Filtrat, welches Brombaryum enthält, so lange aufgelöstes schwefelsaures Kali hinzu, als noch dadurch ein Niederschlag (schwefelsaurer Baryt) entsteht, filtrirt abermals, wobei jedesmal das Filter mit destillirtem Wasser gut ausgesüsst wird, und dampft bei gelinder Wärme zur Krystallisation ein.

Das Bromkalium bildet, ebenso wie das Jodkalium, farblose cubische Krystalle, welche in 100 Theilen 33,37 Kalium und 66,63 Brom enthalten, in Wasser sehr leicht, aber in Weingeist sehr wenig löslich sind: sie schmelzen in der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu erleiden und verdampfen allmälig. Die wässrige Lösung ist farblos, neutral, schmeckt stechend salzig, bringt in Quecksilberoxydul-, Blei- und Silberlösungen weisse Niederschläge hervor, und wird durch Chlor gelb gefärbt.

§ 376. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Bromkalium als solches an der Entwickelung von gelbrothen Bromdämpfen beim Uebergiessen einer kleinen Probe mit Salpetersäure in einer an einem Ende verschlossenen

engen Glasröhre. — Die Reinheit, d. h. das Unvermischtsein mit fremden Salzen, wird am besten mittelst einer salpetersauren Silberlösung, welche in 100 Theilen 6½ Th. salpetersaures Silberoxyd enthält, ermittelt. Man zerreibt 100 Gr. des fraglichen Bromkaliums zu Pulver, wägt von diesem letzteren genau 10 Gr. ab, löst sie in eine Unze Wasser auf, erhitzt diese Lösung in einem etwas geräumigen Becherglase und setzt nun von einer abgewogenen Portion der Silberlösung unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, als noch bei jedesmaligem Zusatz eine Trübung entsteht, wägt endlich wie viel Grane von der Silberlösung verbraucht worden und dividirt darin mit 22,3. Der Quotient entspricht der in den 10 Granen angewandten fraglichen Bromkaliums vorhandenen Menge reinen Bromkaliums.

KALIUM CHLORATUM.

$KCl^2 = 932,57.$

Synonyme. Kali muriaticum, Chloretum kalicum s. Kalii, Murias s. Hydrochloras Potassae s. Lixivae, Sal digestivum Sylvii. *Chlorure de Potassium, Muriate* ou *Hydrochlorate de Potasse.* Chlorkalium, Kaliumchlorid oder chlorwasserstoffsaures Kali.

§ 377. *Gewinnung und Eigenschaften.* Das Chlorkalium kann unmittelbar durch Wechselzersetzung von kohlensaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure bereitet werden, wird aber ausserdem bei mehren chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so besonders bei der Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten Weinstein, bei der Darstellung des chlorsauren Kali's durch Einleiten von Chlor in Kalilauge; es macht ferner einen Bestandtheil mehrer Soolquellen und des Seewassers aus, daher es auch dem gewöhnlichen Kochsalz nicht selten eingemengt ist.

Wird die Chlorkaliumlösung, welche man durch Wechselzersetzung von kohlensaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure erhält, verdampft, so krystallisirt das Salz in farblosen Würfeln heraus, welche luftbeständig sind, wie Kochsalz schmecken, in der Glühhitze schmelzen und sich allmälig verflüchtigen. Sie lösen sich in 3 Theilen Wasser von 15°C. und in weniger als dem gleichen Gewichte kochendem Wasser auf. Schüttet man pulverisirtes Chlorkalium in das 4fache seines Gewichtes kalten Wassers, so bewirkt es, indem es sich auflöst, eine Erniedrigung der Temperatur um 11,4°C., während Chlornatrium auf dieselbe Weise behandelt, die Temperatur nur um 1,9°C. erniedrigt. Das Chlorkalium ist daher vor allen anderen Salzen zur Bereitung von erkältenden Mischungen geeignet.

Wässerige Chlorkaliumlösungen deren Siedepunkt mit den nachstehenden Temperaturen zusammenfällt, enthalten nach *Legrand* in 100 Theilen Wasser die darunter bemerkten Gewichtsmengen Salz gelöst:

Siedepunkt:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,5°	103°	103,5°	104°	104,5°	105°
	4,7.	9,0.	13,2.	17,1.	20,9.	24,5.	28,0.	31,4.	34,6.	37,8

Siedepunkt:	106°	107°	108°	108,4°
	44,2.	50,5.	56,9.	59,4.

§ 378. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Chlorkalium als solches an dem eben beschriebenen Verhalten beim Auflösen und dem Verhalten der mit der 4fachen Menge Wassers bereiteten Auflösung gegen aufgelöste Weinstein-

säure, Platinchlorid und aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd. Das erste Reagens veranlasst einen weissen (saures weinsteinsaures Kali), das zweite einen gelben krystallinischen (Platinchlorid-Kalium) das dritte endlich einen weissen käsigen Niederschlag (Chlorsilber), welcher in Aetzammoniak leicht löslich ist.

Die Reinheit ergiebt sich aus dem Nichtgefälltwerden der Lösung weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch kohlensaures Kali, und endlich aus der violetten Färbung, welche es der Löthrohrflamme ertheilt, wenn etwas davon, nachdem es zu Pulver zerrieben worden, auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt wird.

KALIUM CYANATUM.

$KCy^2 = 817{,}20$.

Synonyme. Cyanetum s. Cyanuretum kalicum s. Kalii s. Potassii, s. potassicum, Kalium cyanogenatum (Kali hydrocyanicum s. borussicum s. zooticum, Cyanhydras s. Hydrocyanas s. Prussias kalicus s. potassicus s. Potassae, s. Lixivae*) *Cyanure de Potassium Prussiate de Potasse.* Cyankalium, Blaustoffkalium, Kaliumcyanür oder -cyanid, eisenfreies blausaures Kali.

§ 379. *Bereitung und Eigenschaften.* Man übergiesst in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel 1 Theil geschmolzenes Aetzkali mit 5—6 Theilen möglichst wasserfreiem Weingeist, befördert durch anhaltendes Schütteln die Auflösung, und lässt dann die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen sich klären. Man giesst hierauf die klare Lösung von dem Bodensatze, welcher durch die in Weingeist unlöslichen fremden Gemengtheile des Aetzkali's gebildet ist, in ein anderes Gefäss klar ab und leitet nun in dieselbe das aus 2 Theilen krystallisirtem Kaliumeisencyanür durch Behandlung mit Schwefelsäure auf die im § 20 beschriebene Weise sich entwickelnde Cyanwasserstoffgas, wobei man das Gefäss, worin die weingeistige Lösung enthalten ist, von Zeit zu Zeit umschüttelt. Wenn keine Gasentwickelung mehr stattfindet, nimmt man die Flasche hinweg, lässt sie durch einige Zeit sich abkühlen, giesst endlich die überstehende Flüssigkeit klar ab, sammelt das krystallinische Pulver in einem Filter, presst es zwischen Fliesspapier und trocknet es endlich vollends aus, indem man es auf frisches

*) Die in ( ) eingeschlossenen synonymischen Bezeichnungen, welche allerdings keinesweges die Zusammensetzung des Präparats im wasserleeren Zustande richtig ausdrücken, geben indess einen vollkommen richtigen Begriff über das Verhalten und die Wirkungsart desselben in wässeriger Lösung Denn hier ist das Verhalten in der That genau das eines blausauren Kali's, woraus auch die schwächsten Säuren, die Kohlensäure und die sauren Flüssigkeiten des Mundes, des Schlundes und Magens nicht ausgenommen, die Blausäure entbinden, was durchaus nicht der Fall ist, wenn das Cyankalium mit Cyaneisen, wie im sogenannten Blutlaugensalz (§ 381), verbunden ist. Nichtsdestoweniger darf aber, eben in Rücksicht auf diese grosse Verschiedenheit im chemischen, somit auch im therapeutischen Verhalten, bei ärztlicher Verordnung von Kali hydrocyanicum, borrussicum, zooticum u. s. w. nur dann obiges Präparat verabfolgt werden, wenn Seitens des präscribirenden Arztes ausdrücklich durch den Beisatz *sine ferro* oder einen andern bestimmten und unzweideutigen Beisatz deutlich zu erkennen gegeben ist, dass wirklich das reine Cyankalium und nicht das Cyaneisen-Cyankalium gemeint sei, welches wie S. 366 Anm. angeführt, meistens auch mit obigen Namen belegt wird. — Man darf indess wohl erwarten, dass nach den vorliegenden Erfahrungen kein rationeller Arzt sich jenes Mittels bedienen wird.

Papier, welches man auf eine erwärmte eiserne Platte legt, ausbreitet. Es muss in einem wohlverschlossenem Gefäss aufbewahrt werden.

Bei dem eben beschriebenen Prozesse findet zwischen dem im Weingeist gelösten Kaliumoxyd und dem aus dem Blutlaugensalz erzeugten Cyanwasserstoff eine Weschelzersetzung statt, in Folge dessen Wasser und Cyankalium entsteht, nämlich:

Kaliumoxyd		Cyanwasserstoffsäure		Wasser		Cyankalium
KO	$+$	H^2Cy^2	$=$	H^2O	$+$	KCy^2.

Das letztere, als in starkem Weingeist sehr wenig löslich, scheidet sich zum grössten Theile aus. Wollte man anstatt Weingeist Wasser zur Auflösung des Aetzkali's anwenden, so würde zwar dieselbe Wechselzersetzung stattfinden, das Cyankalium aber gelöst bleiben und beim Verdunsten der Lösung zum grössten Theile zersetzt werden, wie weiter unten angegeben.

Also erhalten bildet das Cyankalium ein weisses Salzpulver, welches in 100 Theilen 40,24 (= 41,5 Blausäure) und 59,76 Kalium enthält, an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht und unter beständigem Aushauchen von Blausäure zerfliesst. Es ist in Wasser sehr leicht, sehr wenig in Alkohol löslich. Die wässrige Auflösung riecht bei Zutritt der Luft stark nach Blausäure, indem durch Einwirkung des Wasser's und der atmosphärischen Kohlensäure Kalihydrat, kohlensaures Kali und Blausäure erzeugt werden. Durch Verdunsten im luftleeren Raume ohne Anwendung von Wärme kann es in mehr oder weniger ausgebildeteten oktaëdrischen Krystallen erhalten werden. Diese Krystalle enthalten weder Wasserstoff noch Sauerstoff in ihrer Mischung, woraus hervorgeht, dass der Name blausäures Kali nur als auf die Bildungs- und Zersetzungsweise sich beziehend betrachtet werden kann. Wird die wässrige Lösung des Cyankaliums in der Wärme abgedampft, so erleidet sie, je nach der Dauer der Verdunstung und je nach der angewandten Wärme, eine mehr oder weniger vollständige Zerzetzung; es entwickelt sich Ammoniak und Blausäure, und der Rückstand enthält kohlensaures Kali, ameisensaures Kali und nur wenig unzersetztes Cyankalium. In den Auflösungen der meisten Schwermetalle verursacht die wässerige Lösung des Cyankaliums Niederschläge, welche Verbindungen sind der respektiven Metalle mit Cyan.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums in Kali und Blausäure unter dem Einfluss des Wassers und der schwächsten Säuren macht, dass es der reinen Blausäure ähnlich wirkt, doch eignet es sich nicht wohl zum Ersatzmittel dieser letzteren in der Anwendung als Heilmittel, indem die sehr concentrirte Form, in welcher es die Blausäure repräsentirt, die durch eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung herbeigeführten Schwankungen im Blausäuregehalt noch weit erheblicher macht, als bei der so verdünnten officinellen Blausäure. Ausserdem ist auch die genaue Dispensation in kleinen Dosen bei der leichten Zerfliesslichkeit des Mittels fast unmöglich.

§ 380. *Cyankalium durch Schmelzung gewonnen.* Neuerdings ist das Cyankalium von Liebig in die analystische Chemie als ein in

vielen Fällen vortreffliches Reagens eingeführt und zur Bereitung desselben ein Verfahren mitgetheilt worden, nach welchem es auf weit kürzerem und wohlfeileren Wege zu den vorgeschlagenen analytischen Zwecken hinreichend rein gewonnen werden kann: Man erhitzt krystallisirtes Kaliumeisencyanür unter Umrühren gelinde, bis alles Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Theile des trochnen Pulvers mit 3 Theilen ganz trockenen kohlensauren Kali's, trägt die Mischung in einen rothglühenden Tiegel und erhält denselben, wohl bedeckt, hellrothglühend, bis die Masse klar und ruhig fliesst. Alsdann giesst man sie in eine erwärmte Porzellanschaale mit der Vorsicht aus, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter Form ausgeschiedenen Eisen nichts mit in die Schaale kommt. — Bei diesem Prozesse wird das Eisencyanür des Blutlaugenzalzes durch das kohlensaure Kali zersetzt, die Kohlensäure des letzeren entweicht, das Eisen des erstern wird metallisch abgeschieden und das Kaliumoxyd und das mit dem Eisen verbunden gewesene Cyan verwandeln sich wechselseitig in Cyankalium und cyansaures Kali.

Das erstarrte Produckt besteht demnach aus Cyankalium mit etwas beigemengtem cyansauren Kali, welches, wie bereits erwähnt, bei der Anwendung als Reagens nicht hinderlich ist. In Bezug auf letztere ist aber im zweiten Theile das Erforderliche mitgetheilt.

KALIUM FERRO-CYANATUM FLAVUM.

$$2\ KCy^2 + FeCy^2 + 3\ H^2O = 2038{,}32.$$

Synonyme. Cyanetum s. Cyanuretum ferroso-kalicum s. ferroso-potassicum, Kalicum ferroso cyanatum s. ferro cyanogenatum, Ferrocyanetum kalicum s. potassicum, Ferro-cyanas Patassae s. Lixivae, Prussias Lixivae (s. Potassae) et Ferri, Hydrocyanas (s. Cyanhydras) Potassae ferruginosus, Borussias Potassae et Oxyduli Ferri, Kali ferroso-hydrocyanicum s. ferroborussicum flavum*), *Cyanure ou Protocyanure de Fer et de Potassium, Cyanure ferreux potassique, Ferrocyanure ou Cyanoferrure de Potassium, Prussiate jeaune de Potasse.* Gelbes Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür, eisenblausaures Kali, blausaures Eisenoxydul-Kali, Ferro-cyankalium, gelbes Blutlaugensalz.

§ 381. *Bildung.* Wird stickstoffhaltige Kohle, sogenannte Horn- oder Blutkohle, mit trockenem kohlensauren Kali gemengt glühend erhitzt, so wird durch die Wirkung der Kohle Kalium erzeugt, welches

*) Die unter sich synonymischen Benennungen Kali hydrocyanicum, K. zooticum, K. borussicum, welche ebenfalls für dieses Präparat gang und gebe sind, stammen aus früherer Periode her, wo die wahre chemische Zusammensetzung desselben noch nicht gehörig erforscht war, und das Eisen mehr als ein unwesentlicher Bestandtheil betrachtet wurde. Obgleich diese Benennungen, wie wir jetzt mit Bestimmtheit wissen, durchaus falsch sind, so darf man doch, wo sie vom Arzte gebraucht werden, niemals etwas anderes, als obiges Präparat darunter verstehen, es sei denn, dass der Arzt ausdrücklich durch den Beisatz sine ferro zu erkennen giebt, dass er das reine Cyankalium (§ 379.) darunter meine, welchem allerdings mit viel grösserem Rechte jene, obwohl allerdings ebenfalls chemisch unrichtigen, Bezeichnungen zukommen, welches aber von einem rationellen Arzt, der die chemische Constitution desselben nur einigermaassen zu würdigen versteht, kaum jemals als Heilmittel in Anwendung gezogen werden dürfte.

im Momente seines Entstehens den Stickstoff der Kohle veranlasst sich mit dem Kohlenstoff zu Cyan und als solches sich mit ihm zu Cyankalium zu verbinden. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wird das erzeugte Cyankalium nebst dem etwa in Ueberschuss angewandten kohlensauren Kali und den fremden Salzen, welche sich vielleicht in letzterem und in der angewandten stickstoffhaltigen thierischen Substanz vorfinden, aufgelöst. Die Lauge, gewöhnlich Blutlauge (§ 272.) genannt, wird nun mit metallischem Eisen digerirt; dieses wird unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, indem es nämlich an die Stelle eines Theiles des Kaliums in die Zusammensetzung des Cyankaliums eingeht, das Kalium aber im Momente seines Austretens sich auf Kosten des Wassers zu Kaliumoxyd oder Kali oxydirt, während der hierdurch frei gewordene Wasserstoff gasförmig entweicht, nämlich:

Cyankalium	Eisen	Wasser	Kaliumeisencyanür	Kaliumoxyd	Wasserstoffgas
$3\,KCy^2$ +	Fe +	H^2O =	$(2\,KCy^2 , FeCy^2$ +	KO +	H^2

Hat die Luft freien Zutritt zu der Mischung aus Blutlauge und metallischem Eisen, so ist die Wasserstoffgasentwickelung nur gering, weil die Oxydation zum grössten Theile auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich geht.

In dem einen oder dem andern Falle enthält die Blutlauge nun Kaliumeisencyanür und freies Kali in Auflösung. Während der Verdunstung geht letzeres in kohlensaures Kali über und bleibt in der Mutterlauge zurück, während das Kaliumeisencyanür in Krystallen anschiesst, welche durch Unkrystallisiren gereinigt werden. — Es wird in grosser Menge in eignen Fabriken bereitet, da es bedeutende Anwendung in mehren Zweigen der Technik, besonders in der Färberei, findet und den Chemikern auch als Material zur Darstellung aller übrigen Cyanverbindungen dient.

§ 382. *Eigenschaften.* Das Kalium-Eisencyanür bildet citrongelbe durchscheinende, rechtwinklige, quadratische Tafeln oder kurze Säulen mit abgestumpften Ecken und Endkanten, schmeckt süsslich bitter, ist geruchlos, verwittert in warmer Luft, und wird unter Verlust des Krystallwassers fast farblos, löst sich in 2 Th. heissem, 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf. Seiner Zusammensetzung nach ist das Blutlaugensalz eine Doppelverbindung aus 2 MG. Cyankalium und 1 MG. Eisencyanür mit 3 MG. Krystallwasser ($= 2\,KCy^2 + FeCy^2 + 3\,H^2O$), was den procentischen Verhältnissen 61,96 Cyankalium, 25,28 Cyaneisen und 12,76 Krystallwasser entspricht. Es enthält keine Blausäure fertig gebildet, sondern diese wird nur durch Einwirkung wasserhaltiger Säuren, welche eine Zerlegung eines Theils des Cyankaliums veranlassen, daraus entwickelt, unter gleichzeitiger Entmischung von Wasser, dessen Wasserstoff sich mit dem Cyan zu Blausäure verbindet, während der Sauerstoff an das Alkalimetall tritt und es oxydirt. Das gesammte Eisencyanür bleibt in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebenen Antheil des Cyankaliums als ein unlösliches weisses Pulver zurück (vgl. S. 84.).

Die Benennung *Kali ferruginoso-hydrocyanicum*, ebenso wie der dem entsprechend gebildete deutsche Namen blausauures Eisen-

oxydul-Kali sind demnach unrichtig und geben einen falschen Begriff von der chemischen Constitution dieses Salzes. Die richtige Benennung ist *Cyanetum ferroso-kalicum*, Kaliumeisencyanür, wofür in der Praxis der Kürze wegen der Trivialname *Kali borussicum* gebraucht werden kann Das Blutlaugensalz wirkt nicht giftig; es wird unmittelbar, wiewohl nicht häufig, als Arzneimittel angewandt, auch dient es zur Darstellung der Blausäure. Bei der medicinischen Anwendung muss das Zusammenbringen desselben mit Säuren, sauren und metallischen Salzen vermieden werden; die ersteren entwickeln Blausäure daraus, die letzteren werden davon zersetzt, und es wird eine Verbindung niedergeschlagen, worin das Kalium durch das respective schwere Metall ersetzt ist, während ersteres die Stelle des letzteren in der Flüssigkeit einnimmt.

Wird trockenes Kalium-Eisencyanür für sich bei Ausschluss der Luft erhitzt, so zerlegt es sich in Cyankalium und Kohlenstoffeisen unter Entweichen von gasförmigem Stickstoff. Wird es vorher mit kohlensaurem Kali gemengt, so wird beim Erhitzen kein Cyan zersetzt, sondern es entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure Cyankalium und Eisenoxydul, welches letztere mit einem Antheile Cyankalium sich wechselseitig zerlegt in cyansaures Kali und metallisches Eisen, worauf die von *Liebig* vorgeschlagene Bereitungsart von Cyankalium behufs analytischer Anwendung beruht.

§ 383. *Erkennung.* Man erkennt das Blutlaugensalz leicht an seinem äussern Ansehen und an dem blauen Niederschlage, welchen es in Eisenlösungen verursacht.

Die gute Beschaffenheit geht hinlänglich aus der der obigen Beschreibung entsprechenden Krystallform und der vollständigen Auflöslichkeit in 3 Theilen heissem Wasser hervor.

§ 384. *Rothes Blutlaugensalz* (Kali borrussicum rubrum s. *Gmelini*). Im gelben Blutlaugensalz ist das Eisen mit der geringsten Menge Cyan verbunden, die es aufzunehmen vermag, d. h. es ist darin als Eisencyanür enthalten. Leitet man in die verdünnte Auflösung desselben unter stetem Umrühren, so viel Chlor ein, als erforderlich ist, um mit $\frac{1}{4}$ des darin enthaltenen Kaliums Chlorkalium zu bilden (also auf 105 gelbes Blutlaugensalz, dass sich mittelst 8 Theilen Kochsalz u. s. w. § 241. entwickelnde Chlor), so verwandelt sich das Kalium-Eisencyanür in Kalium-Eisencyanid (Cyanetum ferrico-kalicum $= 3\,KCy^2 + Fe^2\,Cy^6$), d. h. in eine Verbindung des Cyankaliums mit demjenigen Cyaneisen, worin das Eisen mit der grössten Menge Cyan, die es aufnehmen kann, verbunden ist, nämlich:

Kalium-Eisencyanür		Chlor		Chlorkalium		Kalium-Eisencyanid.
$2\,(2KCy^2 + FeCy^2 + 3\,H^2O)$	$+$	Cl^2	$=$	KCl^2	$+$	$(3\,KCy^2 + Fe^2Cy^6)$.

Den Zeitpunct, wo die Umwandlung vollständig geschehen ist, erkennt man leicht, wenn man von Zeit zu Zeit mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von der Lösung auf ein Uhrglas bringt und etwas starkverdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridflüssigkeit zufügt, so lange noch eine blaue Trübung entsteht, so lange ist noch unverändertes Kalium-Eisencyanür vorhanden, und man muss mit dem Einleiten von Chlor fortfahren; findet keine blaue Trübung mehr statt, so ist die Umwandlung vollendet, Die Flüssigkeit wird nun bis zur schwach

alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kali versetzt, rasch verdampft, noch heiss filtrirt und erkalten gelassen. Das Kalium-Eisencyanid schiesst nun in schönen morgenrothen säulenförmigen Krystallen an. Es wird nicht als Arzneimittel, sondern nur als Reagens angewandt.

§ 385. Eisenblausäure. Digerirt man 1 MG. Kaliumeisencyanür in fein gepulvertem Zustande mit 4 MG. in Weingeist gelöster Weinsteinsäure, so entsteht unter Wasserzersetzung saures weinsteinsaures Kali, welches als in Weingeist unlöslich sich absondert, und Wasserstoffeisencyanür, welches in die Auflösung übergeht, nämlich $(FeCy^2 + 2\,KCy^2) + 4\,\overline{T}H^2O = 2\,(KOH^2O2\overline{T}) + (FeCy^2 + 2\,H^2Cy^2)$. Dieses Wasserstoffeisencyanür, Cyanetum ferroso-hydricum, kann durch Verdunsten der weingeistigen Lösung, oder durch Vermischen derselben mit Aether in Krystallen erhalten werden; es giebt mit luftfreiem Wasser eine farb- und geruchlose Auflösung von reinem angenehm sauren etwas zusammenziehenden Geschmack, ist nicht giftig. Diese Auflösung röthet Lackmuspapier, löst kohlensaure Salze mit Aufbrausen, bildet damit Doppelcyanüre, und verhält sich in allem wie eine ziemlich starke, den Sauerstoffsäuren ähnliche Säure. Dieses merkwürdige Verhalten hat zu mehreren abweichenden Ansichten über die Natur dieses Körpers Veranlassung gegeben. *Porret*, der Entdecker desselben, betrachtete ihn als eine Säure eigner Art, worin metallisches Eisen der eine Bestandtheil wäre, und die demzufolge Eisenblausäure genannt wurde. *Gay-Lussac* betrachtet ihn als eine Wasserstoffsäure von einem aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radicale. Diese letztere Ansicht ist neuerdings von *Liebig* weiter ausgeführt worden; er bezeichnet dieses hypothetische Radical mit Ferrocyan Cfy ($= Cy^6Fe$), die Säure mit Ferrocyanwasserstoffsäure $= Cfy + 2\,H^2$, die Verbindung des Radicals mit Metallen, welche den niedern Oxydationsstufen entsprechen, mit Ferrocyanüre, die andern mit Ferrocyanide. Das Blutlaugensalz ist dieser Ansicht entsprechend: Ferrocyankalium $= Cfy2K$. Die Betrachtungsweise, nach welcher die sogenannte Eisenblausäure eine Doppelcyanverbindung ist, ähnlich den Doppelsalzen, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, und welcher entsprechend die oben gebrauchten Benennungen Wasserstoffeisencyanür und Cyanetum ferroso-hydricum gebildet sind, ist die von *Berzelius* in seinem Lehrbuche vorgetragene.

Eine ähnliche Umänderung, wie mit dem Kaliumeisencyanür, kann auch mit dem Kalium-Eisencyanid stattfinden, und das Kalium desselben durch eben so viel Aequivalente Wasserstoff ersetzt werden, wodurch man Wasserstoffeisencyanid Cyanetum ferrico-hydricum $= Fe^2Cy^6 + 3\,H^2Cy^2$ erhält. Diese Verbindung, welche in braungelben Nadeln krystallisirt, giebt mit Wasser eine rothe Auflösung, von saurem herben Geschmack; über die Art ihrer chemischen Constitution sind ähnliche abweichende Ansichten, wie über die im Vorhergehenden betrachtete, zulässig. *Liebig* bezeichnet sie als eine Wasserstoffsäure, deren Radical doppelt so viel Cyan und Eisen enthält als das Ferrocyan, und in der Säure mit 3 MG. Wasserstoff verbunden ist, welche in den Salzen durch eben so viele MG. Metall ersetzt sind. Das Radical nennt derselbe Ferridcyan $= 2\,Cfy$ ($Cy^{12}Fe^2$), die Säure Ferridcyanwasserstoffsäure $= 2\,Cfy + 3\,H^2$ und das Kaliumeisencyanid erhält demnach die Bezeichnung Ferridcyankalium $= 2\,Cfy + 3\,K$.

KALIUM IODATUM.

$K J^2 = 2069,42.$

Synonyme. Kali hydrojodicum Ph. Bor., Jodetum s. Joduretum kalicum s. potassicum s. Kalii s. Potassii (Kali jodatum, Hydriodas s. Jodhydras kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae). *Jodure de Potassium (Hydriodate de Potasse).* Jodkalium, Kaliumjodid (jodwasserstoffsaures Kali).

§ 386. *Bereitung. a.* Man zerreibt 1 Theil Jod mit 8 Theilen Wasser möglichst fein, indem man das Wasser allmälig zufügt, giesst die Mischung in ein Porcellangefäss und leitet unter fortdauerndem Umrühren Schwefelwasserstoff in die Mischung, bis alles Jod verschwunden und die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel milchweiss erscheint. Man vermischt jetzt die also gewonnene Flüssigkeit mit einer neuen Portion Jod, welches sich jetzt mit dunkelbrauner Farbe auflösen wird und leitet dann abermals Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung ein, und fährt mit dem Eintragen von Jod fort, bis alles Jod, was man in Arbeit nehmen will, verbraucht ist.

Die milchigte Flüssigkeit wird in eine geräumige Schaale gegossen, mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali neutralisirt, hierauf filtrirt, das Filter mit destillirtem Wasser gut ausgesüsst und die gesammten Filtrate zur Krystallisation verdampft, wobei zu bemerken ist, dass, um schöne Krystalle zu erhalten, die concentrirte Lauge in einer tiefen Schaale mit möglichst verticalen Wandungen in der warmen Capelle oder mit heissem Sand umgeben langsam erkalten muss. — Bei der eben beschriebenen Operation wird zuerst Jodwasserstoffsäure und dann durch Wechselzersetzung dieser und des Kaliumoxyds, unter Austreibung der Kohlensäure, Wasser und Jodkalium gebildet, nämlich:

$$1)\quad \overset{\text{Jod}}{2J} + \overset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S} = \overset{\text{Schwefel}}{S} + \overset{\text{Jodwasserstoff}}{H^2J^2}$$

$$2)\quad \overset{\text{Jodwasserstoff}}{H^2J^2} + \overset{\text{Kohlensaures Kali}}{KO\,CO^2} = \overset{\text{Jodkalium}}{KJ^2} + \overset{\text{Wasser}}{H^2O} + \overset{\text{Kohlensäure}}{CO^2}.$$

Dass zuerst nur 1 Theil des Jods mit Wasser, worin es nur sehr wenig löslich ist, vermischt wird, geschieht, um das Zusammenbacken desselben mit dem gefällten Schwefel zu vermeiden. In der jetzt erzeugten Jodwasserstoffsäure lässt sich aber sehr leicht ebensoviel Jod auflösen, als jene enthält, und man hat nun dieses Zusammenbacken, welches die Hydrogenation des Jods sehr erschwert, und einen grossen Verlust an Schwefelwasserstoff veranlasst, nicht zu befürchten. Zur Entbindung des Schwefelwasserstoffes bedient man sich am zweckmässigsten des S. 168 abgebildeten Apparats; zur Erzeugung des Gases, aber wendet man Salzsäure und Schwefeleisen, oder Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum an, je nachdem das eine oder das andere zur Hand ist. Man erhält als Nebenproduct Eisenchlorür, Chlorcalcium oder Chlorbaryum.

b. Man trägt in etwas verdünnte Aetzkalilösung in kleinen Portionen und unter Umrühren so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit anfängt, sich braunroth zu färben. Auf 3 Theile caustische Lauge von 1,33 spec. Gew. wird man ungefähr 2 Theile Jod verbrauchen. Die gewonnene, gewöhnlich durch ausgeschiedenes Salzpulver (jodsaures

Kali) getrübte Lösung wird in derselben Schaale, worin die Auflösung geschehen ist, bis zur Trockne verdunstet, das trockene Salz in einer geschmiedeten eisernen Kelle in glühenden Fluss gebracht und dabei so lange erhalten, bis das Ganze ohne sichtbares Brausen ruhig fliesst.

Man giesst hierauf die Masse auf eine eiserne Platte aus, löst das erstarrte Salz in gleichviel reinem Wasser auf, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. — Bei diesem Processe entsteht zuerst durch Wechselwirkung zwischen Kaliumoxyd und Jod Jodkalium und jodsaures Kali, nämlich:

$$\overset{\text{Kaliumoxyd}}{6\,(KO + aq.)} + \overset{\text{Jod}}{6\,J^2} = \overset{\text{Jodkalium}}{5\,(KJ^2)} + \overset{\text{Jodsaures Kali}}{KO\,J^2O^5}.$$

Das jodsaure Kali, welches schwer löslich ist, scheidet sich theilweise in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab, beim Glühen aber wird es in Sauerstoff, welcher entweicht, und Jodkalium zerlegt.

c. Man übergiesst in einer passenden Porcellanschaale 4 Theile Zink, welches man durch Schmelzen und Eingiessen in Wasser zerkleinert hat, mit 8—10 Theilen Wasser, lässt im Sandbade warm werden, nimmt dann die Schaale vom Feuer weg, und setzt in kleinen Portionen unter Umrühren mit einem Porcellanspatel 8 Theile Jod zu, indem man vor dem jedesmaligen Eintragen einer neuen Portion (jede etwa zu $\frac{1}{4}$ Pfund, die Theile als Pfunde genommen) so lange rührt, bis die rothbraune Flüssigkeit farblos geworden. Nachdem alles Jod eingetragen und alle rothe Farbe verschwunden, lässt man das Gemenge noch gegen 24 Stunden in gegenseitiger Berührung, filtrirt dann die Jodzinklösung durch Fliesspapier und spült zuletzt das ungelöste Zink zu wiederholten Malen mit Wasser aus. Man löst nun $4\frac{1}{2}$ Theile trocknes kohlensaures Kali in der vierfachen Menge Wasser auf, erhitzt die Auflösung in einem geräumigen irdenen oder auch eisernen Gefässe bis zum Sieden, und setzt unter Umrühren die Jodzinklösung zu, wobei man sich vor einem Uebersteigen der in Folge entweichender Kohlensäure aufbrausenden Flüssigkeit wohl in Acht nimmt. Man lässt das Ganze noch einige Zeit hindurch in warmer Digestion, nimmt etwas von der aufschwimmenden klaren Flüssigkeit auf ein Uhrglas und prüft durch Zusatz einiger Tropfen kohlensaurer Kalilösung, ob die Fällung vollständig geschehen ist, und wenn dieses nicht der Fall ist, wenn das Kali zu sehr wasserhaltig gewesen ist, so muss noch etwas zugesetzt werden, Man zieht endlich die Flüssigkeit mittelst eines Hebers klar ab, giesst den Bodensatz auf ein Seihetuch von weisser Leinwand, lässt gut abtropfen, bringt den Zinkniederschlag in das Präcipitirgefäss zurück, übergiesst mit heissem destillirten Wasser, rührt gut um, bringt hierauf von Neuem auf das Seihetuch und wiederholt dieses Auswaschen noch 3—4mal. Die gesammten Laugen werden bis auf etwa 24 Theile verdunstet, Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruches eingeleitet, filtrirt, und nun zur Krystallisation verdunstet, wobei man, um schöne Krystalle zu erhalten, die Schaale im warmen Sand oder in der warmen Kapelle nur allmälig erkalten lassen muss. — Man erhält $\frac{1}{4}$ Jodkalium mehr, als man Jod in Arbeit genommen, also von 4 Pfund trocknem Jod 5 Pfund Jodkalium. Das nebenbei gewonnene kohlensaure Zinkoxyd enthält Spuren von Eisen- und Man-

ganoxyd, und ebenso auch von Jod; es kann zur Bereitung des Chlorzinks verwendet werden, indem hierbei das Jod durch die mit angewandte Salpetersäure (§ 590) ausgetrieben wird. — Der Vorgang bei der so eben beschriebenen Bereitungsweise des Jodkaliums, welche besonders zur Darstellung dieses Präparats in etwas grösseren Mengen geeignet ist, beruht ganz einfach in der Entstehung von Jodzink bei der durch das Wasser vermittelten wechselseitigen Einwirkung beider Körper und in der Zersetzung des Jodzinks und des kohlensauren Kalis in Jodkalium, basisch-kohlensaures Zinkoxyd und Kohlensäure. Das Jodzink wird in die Lösung des Alkalis eingetragen und nicht umgekehrt, wodurch die Bildung von basischem Jodzink (Zinkoxyjodür) verhindert wird. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff hat zur Absicht etwa vorhandene Metalle (Blei, Kupfer, Arsen) zu entfernen und ebenso auch jede Spur von etwa vorhandener Jodsäure zu zersetzen.

§ 387. *Eigenschaften.* Das Jodkalium bildet farblose Würfel, Oktaëder und Dodekaëder, wird in feuchter Luft feucht, schmeckt salzig, scharf bitterlich, löst sich in $^3/_4$ kaltem Wasser und 6 Theilen Weingeist auf, die Auflösung ist farb- und geruchlos, reagirt schwach alkalisch, lässt aber Kalkwasser ungetrübt, und vermag auf einem Theil aufgelösten Salzes noch $^3/_4$ Theile Jod aufzunehmen, ohne dass beim Verdünnen mit Wasser eine Ausscheidung von Jod stattfindet; die Auflösung ist dunkelbraun *). Das Jodkalium besteht aus 23,69 Kalium und 76,31 Jod, woraus ersichtlich, dass der Name Kali hydriodicum (jodwasserstoffsaures Kali) unpassend ist, da es nicht Kali, sondern Kalium, nicht Jodwasserstoffsäure, sondern Jod in seiner Zusammensetzung enthält (§ 371.). Es wird sowohl innerlich in Auflösung, als auch äusserlich mit frischem Fette zur Salbe gemischt, als Arzneimittel angewandt; in dem einen und dem andern Falle muss das Zusammenbringen desselben mit Säuren und sauren Salzen, freiem Chlor und Chloralkalien, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalzen vermieden werden (§ 371).

§ 388. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Jodkalium leicht an der äussern Form und dem violetten Gase, welches sich beim Uebergiessen und Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure daraus entwickelt. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;

b. wenn eine Auflösung von genau 5 Granen desselben in 3 Unzen destillirtem Wasser sich mit einer Auflösung von 2 Granen Aetzsublimat in eben so viel Wasser allmälig vermischen lässt, ohne dass irgend ein Niederschlag erfolgt — entsteht dagegen während des Zumischens der letzteren Auflösung zur ersteren, aber nicht umgekehrt, zu irgend einem Zeitpunkt eine rothe Trübung: so enthält das Jodkalium ein fremdes Salz beigemengt, und zwar um so mehr, je früher die Trübung eintritt. — Diese von *Marozeau* angegebene Prüfung beruht darauf, dass beim Eingiessen von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Kaliumjodid in den angegebenen Verhältnissen Kaliumchlorid und Quecksilberjodid ent-

*) Im Hamburger Codex ist eine Auflösung von 20 Graden Jodkalium und 10 Gr. Jod in einer Unze Wasser unter dem Namen Liquor Kali hydrojodici jodati aufgenommen.

steht, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Jodkalium aufgelöst erhalten wird' und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Doppeljodids, nämlich:

Jodkalium	Quecksilberchlorid		Chlorkalium		Kalium-Quecksilberjodid.
$2\,(KJ^2)$	$+$ $HgCl^2$	$=$	KCl^2	$+$	KJ^2HgJ^2

Beträgt die Menge des Jodkaliums weniger, als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Gr. sich ein Antheil eines andern Salzes befindet, so kann nicht alles Quecksilberjodid aufgelöst erhalten werden und sondert sich als rothes Pulver ab.

Eine noch sichere Prüfung besteht darin, dass man 25 Grane des Salzes in 1000 Gr. Wasser löst, diese Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässeriger schwefeliger Säure ausfällt, das Kupferjodür in einem gewogenen Filter sammelt, gut aussüsst, scharf trocknet und wägt. Man dividirt das gefundene Gewicht mit 1,1457 und erhält als Quotient die entsprechende Menge Jodkalium. — Das MG. des Kupferjodürs beträgt nämlich 2370,89, das MG. des Jodkaliums 2069,42, folglich: $\frac{2370,89}{2069,42} = 1,457.$

Bei Anstellung der einen oder der andern dieser beiden Prüfungen ist es übrigens nothwendig, um ein sicheres Resultat zu erlangen, von der ganzen Portion des zu prüfenden Salzes und zwar von den kleineren Krystallen eine grössere Portion etwa 500 Grane, zu nehmen, zu Pulver zu reiben, und hiervon die 25 Gr. abzuwägen.

c. durch Abwesenheit von Jodsäure, wovon eine geringe Spur dem Salze schon gewisse üble Eigenschaften verleiht, so unter andern, dass es sich beim Vermischen mit einer verdünnten Säure leicht gelb färbt und auch mit Fett zur Salbe gemischt kein farbloses, sondern ein mehr oder weniger gelbes Gemenge liefert — Reine geruchlose (chlorfreie) Salzsäure zu einer Auflösung von jodsäurefreiem Jodkalium und Stärkemehl zugesetzt, bringt darin keine Färbung hervor, enthält aber ersteres nur die geringste Spur Jodsäure, so tritt sogleich in Folge freiwerdenden Jods die bekannte Reaction ein.

KALIUM OXYDATO-ACETICUM.

$KO\,\bar{A} = 1227,83.$

Synonyme. Kali aceticum Ph. Bor., Acetas kalicus s. potassicus, s. Potassae s. Lixivae. Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari, Tartarus aceticus. *Acétate de Potasse, Terre foliée de Tartre.* Essigsaures Kali, geblätterte Weinsteinerde.

§ 389. *Bereitung.* Man bereitet dieses geschätzte Arzneimittel durch Auflösung von kohlensaurem Kali in verdünnter Essigsäure bis zur Neutralisation und Verdunsten der Auflösung bis zur Trockene, oder durch zweckmässige Zerlegung von Bleizucker mittelst kohlensauren Kalis. Anstatt destillirte Essigsäure zur Neutralisation anzuwenden, kann man auch mit Vortheil den nach der in § 3 gegebenen Vorschrift bereiteten Essig, welcher nur sehr wenig extractive Bestandtheile enthält, anwenden. Man neutralisirt zu diesem Behufe eine beliebige Menge mit kohlensaurem Kali, doch so, dass die Säure etwas vorwaltet, lässt zur Trockne verdunsten und schmilzt endlich das trockne Salz in einem silbernen oder auch eisernen Gefässe bei mässiger Hitze.

Man löst das geschmolzene Salz in der dreifachen Menge Wasser auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit *) (1 Unze auf 2 Pf. angewandten kohlensauren Kalis) erhitzt bis zum Kochen und filtrirt abermals, sobald die Flüssigkeit wasserhell und farblos geworden, und alles Eisenoxyd in dicken braunen Flocken sich abgeschieden hat. Sollte übrigens letzteres nach durch einige Minuten fortgesetztem Kochen noch nicht erfolgt sein, so kann es sogleich durch Zusatz von etwas kohlensaurer Kalilösung bewirkt werden. Die klare Flüssigkeit wird in silbernen oder porcellanenen Gefässen so weit verdunstet, bis das Gewicht des Ganzen dem Doppelten des angewandten kohlensauren Kalis entspricht; dann zur Ablagerung der fremden Salze 24 Stunden bei Seite gestellt, abermals filtrirt und endlich vollends eingetrocknet. Man erhält von 9 Theilen kohlensaurem Kali 12 Theile essigsaures Salz. — Bei Anwendung von Bleizucker verfährt man folgendermaassen: man löst 10 Theile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in 40 Theilen heissen Wassers auf, setzt dazu so lange in Wasser gelöstes kohlensaures Kali zu, als noch eine weisse Trübung stattfindet (man wird ungefähr 4 Theile nöthig haben), lässt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Glashebers ab, übergiest das abgelagerte kohlensaure Bleioxyd von Neuem mit Wasser und giesst dann alles in einen Spitzbeutel von weisser Leinwand. Man filtrirt die gesammten Flüssigkeiten, lässt sie in einem zinnernen Kessel oder in Porcellan bis auf etwa 20 Theile verdampfen, setzt dann concentrirten Essig bis zum Vorwalten der Säure zu, leitet hierauf Schwefelwasserstoffgas ein, bis eine filtrirte Probe beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser vollkommen klar bleibt, filtrirt endlich und verfährt mit dem klaren Filtrat wie im Vorhergehenden. Man wird halb so viel trockenes Salz erhalten, als man Bleizucker in Arbeit genommen. — Das kohlensaure Bleioxyd kann nach vollständigem Aussüssen getrocknet und anderweitig benutzt werden.

§ 390. *Eigenschaften.* Das officinelle essigsaure Kali ist ein weisses, aus kleinen krystallinischen Schuppen bestehendes Salzpulver, enthält im vollkommen ausgetrockneten Zustande in 100 Theilen 48,07 Kali und 51,93 Essigsäure, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst, daher es nicht wohl in Pulver- oder Pillenform angewandt werden kann. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die wässerige Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, schmeckt gelind salzig und ist allen Zersetzungen unterworfen, welche den Kalisalzen (§ 374) und den essigsauren Salzen (§ 9) eigenthümlich sind. — Eine Auflösung von essigsaurem Kali in der doppelten Menge Wassers ist unter dem Namen Liquor Kali acetici u. s. w. officinell: sie besitzt bei Anwendung eines vollkommen trockenen Salzes ein spec. Gewicht = 1,150. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe,

*) Hierdurch wird bewirkt, dass die in der Flüssigkeit etwa noch vorhandenen fremden Stoffe, welche während des Eindampfens eine abermalige Färbung veranlassen könnten, gleichzeitig mit dem Eisenoxyd niederfallen. Durch Digestion des Essigs mit etwas Manganüberoxyd vor der Sättigung erreicht man denselben Zweck; es werden hierdurch das Aldehyd und Acetal, welche besonders die Ursache der spätern Bräunung sind, in Essigsäure verwandelt.

welches ein spec. Gew. = 1,200 besitzen soll, enthält demzufolge nahe die Hälfte, seines Gewichtes aufgelöstes Salz. Noch concentrirter ist das Präparat der baierschen Pharmakopöe, dessen spec. Gew. = 1,203 — 1,235 sein soll. Beide Pharmakopöen lassen es übrigens ex tempore durch Neutralisation von concentrirtem Essig mit kohlensaurem Kali bereiten.

Nach *Legrand* sind in wässerigen Lösungen von essigsaurem Kali, deren Siedepunkt den nachstehenden Temperaturgraden entspricht, bei diesen Temperaturen in 100 Theilen Wasser die unten bemerkten Mengen Salz gelöst enthalten:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	10,5.	20,0.	28,6.	36,4.	43,4.	49,8.	55,8.	61,6.	67,4.	73,3.	79,3.	85,3.
Temperatur:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	124°	126°	
	91.4.	97,6.	103,9.	110,3.	116,8.	123,4.	130,1.	136,9.	150,8.	165,1.	180,1.	
Temperatur:	128°	130°	132°	136°	140°	144°	148°	152°	156°	160°	164°	
	196,1.	213,0.	230,6.	267,5.	308,3.	354,9.	407,9.	469,6.	534,1.	607,4,	687,6.	
Temperatur.	168°	169°										
	775,0.	798,2. (gesätttigt).										

§ 391. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsaure Kali als solches an den essigsauren Dämpfen, welche es beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Probircylinder entwickelt, und an dem krystallinischen Niederschlage, welchen Weinsteinsäure in dessen Auflösung verursacht. — Die gute Beschaffenheit des Präparats giebt sich kund:

a. durch vollständige Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und Ungetrübtbleiben der Auflösung beim Vermischen mit der dreifachen Menge rectificirten Weingeistes — gegenfalls enthält es einen grössern Gehalt an fremden Salzen (salzsaurem und schwefelsaurem Kali*) als bei Befolgung des gesetzlich vorgeschriebenen Bereitungsverfahrens der Fall sein kann;

b. durch Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung gegen Reagenspapiere, Schwefelwasserstoffwasser und Kaliumeisencyanür;

c. durch Entstehung eines rein weissen, krystallinisch schuppigen Niederschlages beim Zusatz von salpetersaurer Quecksilberoxydulflüssigkeit zu der wässerigen Lösung — eine schmutziggraue Trübung giebt die Anwesenheit von unterschwefeliger Säure zu erkennen, was der Fall sein kann, wenn das Salz durch Fällung von Bleizucker mittelst kohlensauren oder schwefelsauren Kali's dargestellt, und das rückständige Blei durch Schwefelleberlösung oder durch Schwefelwasserstoffgas, ohne vorherige Uebersättigung mit Essigsäure, entfernt worden.

KALIUM OXYDATO-CARBONICUM.

$KO\,CO^2 = 865{,}03$.

Synonyme. Kali carbonicum, Carbonas s. Subcarbonas kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae, Alcali vegetabile aëratum. *Carbonate de Potasse, Potasse carbonatée.* Kohlensaures Kaliumoxyd oder Kali, mildes Kali

§ 392. *Gewinnung.* *a.* Rohes kohlensaures Kali. Die Pflanzenasche (vgl. § 373) wird mit Wasser ausgelaugt, und die Lauge eingekocht; das übrigbleibende Salzgemeng liefert nun durch Calcination

*) Nach der obigen Vorschrift kann kein schwefelsaures Kali vorhanden sein, da dieses in concentrirter essigsaurer Kalilösung ganz unlöslich ist.

beim Luftzutritte die sogenannte Pottasche (Kali carbonicum crudum, Cineres clavellati), welche demnach nicht allein alle löslichen Bestandtheile der Pflanzenasche enthält, sondern ausserdem noch mehre andere, welche an und für sich unlöslich sind, aber durch Vermittelung des Kalis auflöslich gemacht werden. So wie sie im Handel vorkommt, erscheint die Pottasche in Form von trockenen festen Stücken von weisser Farbe, zuweilen ein wenig bläulich, vom Mangangehalt herrührend, zuweilen röthlich von einem geringen Gehalte von Schwefelkalium. Sie ist in Weingeist unlöslich, in Wasser nur zum Theil löslich, je geringer der Rückstand, desto besser. Sie besteht zu $^3/_4$ bis $^2/_3$ aus kohlensaurem Kali und $^1/_4$ bis $^1/_3$ aus fremden Bestandtheilen (schwefelsaures, salzsaures, phosphorsaures Kali, Kiesel- und Thonerde, Eisen- und Manganoxyd). Die Pottasche wird nicht unmittelbar als Arzneimittel angewandt, sondern nur zur Darstellung des nachfolgenden Salzes; in der Technik dagegen vertritt sie meistens die Stelle des letztern, und ihre Anwendung ist sehr gross und mannigfaltig.

Prüfung der Pottasche. *a.* Weder das äussere Ansehen und die Farbe, noch auch die geringe Menge des unlöslichen Rückstandes sind sichere Kennzeichen der Güte und des Werthes einer Pottasche. Was die Farbe anbelangt, so ist diese theils zufällig von der Oertlichkeit, dem Klima und dem Boden, auf dem die Pflanzen wachsen, abhängig, theils von dem Verfahren, ob stärker oder schwächer calcinirt wurde, theils wird auch künstlich eine Färbung bewirkt. Anderseits kann eine Pottasche, welche nur wenig in Wasser unlöslichen Rückstand hinterlässt, demungeachtet doch eine nicht unbedeutende Menge fremder Salze eingemengt enthalten, welche, obwohl in Wasser löslich, doch kein kohlensaures Kali sind, wie z. B. salzsaures und schwefelsaures Kali. Der reine Werth einer Pottasche steht lediglich in genauem Verhältnisse zu ihrem Gehalt an freiem und kohlensaurem Kali; und dieses kann nur durch Ermittelung der resp. Sättigungscapacität für irgend eine kräftigere Säure, als Kohlensäure, ermittelt werden, und zwar geschieht diess am einfachsten und sichersten mit Hülfe der in Th. II. beschriebenen alkalimetrischen Flüssigkeit folgendermaassen.

Man wägt genau 100 Grane von der fraglichen Pottasche ab, übergiesst diese in der graduirten Messröhre bis zum hundertsten Theilstriche mit destillirtem Wasser, rührt mit dem Glasstabe um, bis Alles vollkommen zergangen, und lässt absetzen. Anderseits misst man genau 1 Vol. von der sauren alkalimetrischen Flüssigkeit ab, färbt diese mit einem Tropfen Lackmustinktur röthlich, fügt nun dazu unter stetem Umrühren mit dem Glasstabe so lange von der abgelagerten alkalischen Flüssigkeit zu, bis die röthliche Farbe in das Blau überzugehen anfängt, und liest ab, wie viel Volumtheile verwandt worden. Diese entsprechen natürlicherweise eben so viel Granen verbrauchter Pottasche oder 27,50 Gr. reinem Kali oder $27{,}50 + 12{,}90 = 40{,}50$ kohlensaurem Kali. Angenommen also die verbrauchten Volumtheile von der alkalischen Flüssigkeit hätten 51 betragen, so folgt daraus, dass die untersuchte Pottasche in 100 Theilen $\frac{40{,}40 \times 100}{51}$ oder 79,21 reines kohlensaures Kali enhalten müsste.

b. Nicht selten kommt gegenwärtig bei dem niedrigen Preise der calcinirten Soda, die Pottasche mit letzterer vermengt vor. Diess lässt sich aber nöthigenfalls am kürzesten folgendermaassen ermitteln. Man wägt oder misst 1 Volum von der alkalimetrischen Flüssigkeit ab, sättigt es genau, wie im Vorhergehenden

angegeben, mit der zu prüfenden Pottasche, und bemerkt, wie viel hierzu nothwendig gewesen. Man wägt hierauf doppelt so viel von derselben Pottasche, als jene Menge betrug, lässt sie in der vierfachen Menge Wassers zergehen, lässt ablagern, giesst in ein Becherglas genau die Hälfte vom Ganzen klar ab, neutralisirt diese mit concentrirtem Essig, setzt schwefelsaure Silberlösung so lange zu, als noch eine weisse Trübung stattfindet, filtrirt das Chlorsilber ab, süsst das Filter mit etwas Wasser nach, und lässt nun die vereinigten Filtrate in einem Becherglase bis zur Trockene verdunsten. Man übergiesst den Rückstand mit ungefähr dem 5- bis 6fachen absolutem Alkohol, überbindet das Glas gut mit Blase, und setzt es in warme Digestion. Sobald das essigsaure Salz in dem Weingeist zergangen ist, giesst man die Mischung auf ein Filter, spühlt nach Ablauf der Flüssigkeit das Filter mit einer neuen Portion desselben Weingeistes nach, lässt die geistige Lösung in einem tarirten Porzellanschälchen verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt dazu 1 Volum von der Normalsalpetersäure (Th. II. Reag.), verdampft von Neuem, erhitzt zuletzt die Schaale bis zum Glühen, und bestimmt nun, während sie noch heiss ist, das Gewicht des Salzgemenges. Von diesem Gewicht wird das Gewicht der in einem Volum von der Normalsäure enthaltenen reinen Säuremenge = 31,56 abgezogen, wodurch man als Rest (A) das Gesammtgewicht des Alkali's im säure- und wasserleeren Zustande erhält. Beträgt nun dieser Rest genau oder sehr nahe 27,50 Grane, so ist das Kali frei von Natron; beträgt es dagegen merklich weniger, so muss es natronhaltig sein, beträgt es nur 18,22, so ist gar kein Kali, sondern nur Natron vorhanden. Um im zweiten Falle die absolute Menge des vorhandenen Kali's kennen zu lernen, multiplicirt man den Unterschied zwischen der das Gewicht von A und der die Sättigungscapacität des Kali's ausdrückenden Zahl (27,50), mit 2,963, welche Zahl sich ergiebt, wenn man 27,50 mit dem Unterschiede zwischen 27,50 und 18,22 dividirt, also $\frac{27,50}{27,50 - 18,22} = 2,963$.

Der Factor, welchen man erhält, drückt die gesuchte Gröse aus; indem man hierauf diese vom Gesammtgewichte des alkalischen Gemenges abzieht, erhält man die Menge des Natrons. Will man die correspondirenden Mengen an kohlensauren Alkalien kennnen lernen, so multiplicirt man das Gewicht des Kali's mit 1,469 und das Gewicht des Natrons mit 1,708. Die gewonnenen Factoren sind die gesuchten Zahlen.

Es beträgt z. B. das salpetersaure Salzgemenge 54,42, folglich A = (54,42 — 31,56) = 22,86, so ergiebt die Rechnung

$$(27,50 - 22,86) \times 2,963 = 13,745 \text{ Kali und}$$
$$22,86 - 13,745 = 9,115 \text{ Natron oder}$$
$$13,745 \times 1,469 = 20,191 \text{ kohlensaures Kali, und}$$
$$9,115 \times 1,708 = 15,568 \text{ kohlensaures Natron.}$$

b. Gereinigte Pottasche. Kali carbonicum depuratum e Cineribus clavellatis. Uebergiesst man rohe Pottasche in einem irdenen oder eisernen Gefässe mit gleichviel Wasser, rüht wohl um, bis alles zu einem gleichförmigen Brei zergangen ist, lässt ablagern, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers behutsam ab, kocht sie dann in einem blanken eisernen Kessel so weit ein, bis die erkaltete Lauge ein spec. Gewicht = 1,45 bis 1,50 zeigt, lässt dann 24 Stunden und darüber erkalten, giesst oder zieht abermals von dem abgelagerten krystallinischen Salz ab, und kocht endlich diese letztere Lauge bis

zur staubigen Trockne ein: so erhält man die sogenannte gereinigte Pottasche. Diese bildet ein trockenes, weisses krystallinisches Salzpulver, welches leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, feucht wird und endlich zerfliesst. Sie unterscheidet sich von der rohen Pottasche durch vollkommene Auflöslichkeit in Wasser, einen viel geringeren Gehalt an fremden Substanzen und einen verhältnissmässig grösseren Gehalt an kohlensaurem Kali, dessen wahre Menge übrigens sich ebenfalls nur in ähnlicher Weise, wie bei der rohen Pottasche, ermitteln lässt. Winterszeit kann man ein noch etwas reineres kohlensaures Kali noch auf die Art gewinnen, dass man die bis zu einem spec. Gewicht von 1,45 bis 1,50 abgedampfte Lauge in passenden irdenen Gefässen der Frostkälte aussetzt. Ein grosser Theil des Salzes scheidet sich in grossen, farblosen durchsichtigen Krystallen heraus. Man sammelt sie in einem Seihetuche von gebleichter Leinwand, lässt die Lauge gut abtropfen, übergiesst den Rückstand noch mit etwas eiskaltem destillirtem Wasser, lässt abermals gut abtropfen, löst endlich die Krystalle von Neuem in gleichviel destillirtem Wasser, filtrirt und verdampft in Porcellanschaalen zur Trockne. Das also gereinigte Kali ist schneeweiss, enthält nur noch eine geringe Einmischung von salzsaurem Kali, Kieselerde und kohlensaurem Natron, wenn die Pottasche natronhaltig war.

c. Weinsteinsalz, Kali carbonicum e Tartaro. Weinstein wird in gusseiseren Gefässen geglüht, oder man trägt portionweis ein trokkenes, fein gepulvertes Gemeng aus 1 Theil reinem Salpeter und 2 Theilen gereinigtem Weinstein in einen glühenden eisernen Tiegel ein, erhält die Masse noch eine Zeitlang glühend, lässt erkalten, laugt mit Wasser aus und verfährt mit der Lauge übrigens, wie im Vorhergehenden. Dieses Präparat unterscheidet sich von dem Vorhergehenden durch einen noch geringeren Gehalt an fremden Bestandtheilen, besonders Kieselerde und salzsaurem Kali, doch enthält es stets kohlensauren Kalk, aus dem kalkhaltigen Weinstein herrührend. Nicht selten enthält dasselbe auch Spuren von Cyankalium und ameisensaurem Kali.

d. Chemischreines kohlensaures Kali, Kali carbonicum purissimum. Wenn nun auch die beiden vorhergehenden Präparate in Bezug auf Reinheit allen medicinischen und pharmaceutischen Anforderungen genügen, so ist dies doch nicht in chemisch-analytischer Beziehung der Fall. Zur Erzielung eines den Anforderungen der analytischen Chemie entsprechenden kohlensauren Kalis verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen: Eine beliebige Menge krystallisirtes einfach-kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von umkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft endlich zur Krystallisation. Das krystallisirte neutrale kleesaure Kali wird in 4 Theilen reinem Wasser gelöst und zu dieser Lösung auf 12 Theile gelösten Salzes 8 Theile in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-kleesaure Kali in einem Filter, lässt gut abtropfen, giesst das Filter von Neuem mit

kaltem destillirten Wasser voll, lässt abermals abtropfen und prüft zuletzt das Abtropfende mit Silber- und Barytlösung. Sollte noch eine Trübung stattfinden, so wiederholt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. Das also gewonnene kohlensaure Kali ist vollkommen chemischrein.

§ 393. *Eigenschaften.* Das einfach-kohlensaure Kali besteht in 100 Theilen aus 68,9 Kali und 31,91 Kohlensäure, das krystallisirte enthält 2 MG. oder 20 Procent Wasser, es zerfliesst an der Luft unter gleichzeitiger Absorption von Wasser und Kohlensäure; diese Flüssigkeit führte ehemals den Namen Oleum Tartari per deliquium; es löst sich in gleichviel Wasser, nicht in starkem Weingeist. Die wässrige Lösung ist farblos, bei a, b, und c vor dem Filtriren etwas trübe, schmeckt scharf laugenhaft, braust mit Säuren stark auf, bräunt Curcumapapier und färbt Veilchensaft grün, giebt mit Krapproth eine amaranthrothe Auflösung, kohlensäurefreies Kali giebt eine veilchenblaue. — Eine Auflösung von 1 Th. gereinigten kohlensaurem in 2 Th. Wasser ist unter dem Namen Liquor Kali carbonici u. s. w. officinell; sie besitzt ein spec. Gew. = 1,330, wenn das Salz absolut trocken angewandt wurde. Einige Pharmakopöen, z. B. die Londoner und amerikanische, verordnen gleichviel Salz und Wasser.

Wässerige Lösungen von kohlensaurem Kali, deren Siedepunkt den nachstehenden Temperaturen entspricht, enthalten nach *Legrand* in 100 Theilen Wasser die darunter bemerkten Gewichtsmengen Salz gelöst:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	31,0.	22,5.	31,0.	38,8.	46,1.	53,1.	59,6.	65,9.	71,9.	77,6.	83,0.	88,2.
Temperatur:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	124°	126°	
	93,2.	98,0.	102,8.	107,5.	112,3.	117,1.	122,0.	127,0	137,0.	147,1.	157,3	
Temperatur:	128°	130°	132°	135°								
	167,7.	178,1.	188,8.	205,0. (gesättigt).								

§ 394. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das gereinigte kohlensaure Kali als solches an der leichten Auflöslichkeit in gleichviel Wasser, dem Verhalten dieser Auflösung gegen Reagenspapiere und dem starken Aufbrausen und gleichzeitig entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Zusatze von aufgelöster Weinsteinsäure im Uebermaas. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch die vollständige Auflöslichkeit in gleichviel destillirtem Wasser:

b. durch die nur geringe Trübung beim Vermischen der eben genannten Auflösung mit 3 Theilen kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit — eine bedeutende Trübung würde einen zu grossen Gehalt an Kiesel- und Alaunerde verrathen;

c. durch Ungetrübtbleiben der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser.

Chemischreines kohlensaures Kali giebt mit destillirtem Wasser eine vollkommen klare Auflösung, welche nach Uebersättigung mit reiner Essigsäure weder durch ätzendes noch durch oxalsaures Ammoniak, und eben so wenig durch essigsaure Silber- und Barytlösung irgend eine Trübung erleidet. Mit reiner Salzsäure wenig übersättigt, und in einem Platinschälchen verdunstet, liefert es einen Salzrückstand, welcher ohne alle Trübung in destillirtem Wasser sich wieder auflöst. Ein weisser Rückstand ist Kieselerde.

§ 395. *Chemisches Verhalten.* Das kohlensaure Kali zerlegt wie das Aetzkali die ammoniakalischen, erdigen und metallischen Salze; die Niederschläge sind aber hier in den meisten Fällen kohlensaure Verbindungen oder Oxydcarbonate, während sie dort Oxydhydrate sind. So fällt Aetzkali aus Silberlösung graues Silberoxyd, kohlensaures Kali dagegen weisses kohlensaures Silberoxyd, und es giebt also die Silberlösung ein leichtes Mittel ab, um schnell zu erfahren, ob das kohlensaure Kali freies Kali beigemengt enthält. Die sauren Salze und Säuren werden vom kohlensauren Kali, ebenso wie vom Aetzkali neutralisirt, von ersterem aber unter starkem, von der entweichenden Kohlensäure herrührenden, Aufbrausen. Auf Kupfer, Zink und Zinn hat die wässerige Lösung des kohlensauren Kalis dieselbe Wirkung wie die des ätzenden, wenn gleichzeitig die Luft mit einwirkt; ebenso wird auch das Eisen vor dem Roste geschützt, wenn man es in schwache Pottaschenauflösung legt. Auf trockenem Wege in der Schmelzhitze löst das kohlensaure Kali sehr viele Mineralsubstanzen, welche an sich auf nassem Wege darin unlöslich sind, auf, auch befördert es den Fluss vieler sonst sehr schwer schmelzbaren Körper. Es wird in Folge dieser Wirksamkeit häufig als Aufschliessungs- und Flussmittel gebraucht, daher auch die Benennung weisser und schwarzer Fluss, letzterer ist der kohlehalige Rückstand nach dem Verpuffen eines Gemenges von 1 Salpeter und 2 Weinstein, welcher gleichzeitig flussbefördernd und reducirend wirkt. Gegen die meisten Pflanzenfarben verhält es sich wie reines Alkali; Auszüge und Abkochungen von Vegetabilien werden dadurch dunkler gefärbt und erhalten einen eigenthümlichen widerlichen, laugenhaften Geruch; viele sonst in Wasser unlösliche, färbende, organische Substanzen werden dadurch in Wasser löslich gemacht. In grösseren Dosen innerlich genommen, wirkt es giftig *).

KALIUM OXYDATO-CARBONICUM ACIDULUM.

$KOH^2O\ 2CO^2 = 1252{,}63.$

Synonyme. Kali carbonicum acidulum Ph. Bor., Kali bicarbonicum s. perfecte saturatum Bicarbonas kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae. *Bicarbonate de Potasse.* Doppelt-kohlensaures Kali.

§ 396. *Bereitung. a.* Man giesst in einen passenden irdenen Napfen eine Auflösung von $4\frac{1}{2}$ Th. einfach-kohlensaurem Kali in 16 Th. Wasser, hängt nun in diesem Napfen einen Porcellandurchschlag so auf, dass die Flüssigkeit ungefähr 1 Zoll hoch in demselben steht, und schüttet in diesen Durchschlag 12 Theile gereinigten Weinstein in Krystallen. Jedenfalls muss die Einrichtung so getroffen sein, dass der Napfen auch nach dem Aufgelöstsein des Weinsteins nicht überlaufen kann. Die ganze Vorrichtung wird in eine grössere Schüssel

*) Die ehemals im Arzneivorrath aufgeführten wesentlichen Pflanzensalze (Sales Vegetabilium essentiales Tachenii), als Sal Absynthii, Cardui benedicti, Fumariae u. s. w., waren weiter nichts als Gemenge aus schwefelsaurem und salzsaurem Kali mit einem geringen Gehalt an kohlensaurem Kali in variirenden Verhältnissen.

mit flachaufsteigenden Wänden gesetzt, in diese Schüssel um den eingesetzten Napfen herum der kohlige Rückstand von 8—9 Theilen gebrannten gereinigtem Weistein, nachdem man ihn vorher eine Zeitlang der Luft ausgesetzt hat, ausgebreitet, und das Ganze endlich mit einem grösseren tiefen Napfen, oder mit einem Sturz von verzinntem Blech überdeckt. Die Fugen zwischen dem Rande des umgestürzten Napfen oder Sturzes und der Unterlage werden mit Lehm verschlossen. Nach 36 Stunden wird der überstürzte Napfen entfernt, das kohlige Gemenge, dessen kohlensaures Kali durch Absorption des entwickelten Kohlensäuregases *) in zweifach-kohlensaures Salz übergegangen ist, in einem grossen Filtrirtrichter ganz oder portionweise, je nach der Menge, mit gleichviel bis auf 50° erhitztem Wasser übergossen und das Filtrat an einem kühlen Orte zum Erkalten hingestellt, wo der grösste Theil des zweifach-kohlensauren Kalis herauskrystallisirt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird in einer mit Papier bedeckten Schüssel an einem mässig warmen Orte zur weitern Verdampfung und Krystallisation hingestellt. Man erhält im Ganzen von 9 Theilen Weinstein gegen 4 Theile doppelt-kohlensaures Kali. Die alkalische Lösung in dem innern Napfen ist in weinsteinsaure Kalilösung verwandelt (§ 417).

b. Man löst 1 Theil trocknes kohlensaures Kali in gleichviel Wasser, filtrirt die Auflösung, giesst dieselbe in eine tubulirte Retorte, worin bereits $\frac{1}{2}$ Theil officinelles kohlensaures Ammoniak in Haselnussgrossen Stücken eingebracht ist, setzt die Retorte in ein Wasserbad, legt eine Vorlage mit concentrirten Essig vor, erhitzt nun das Wasserbad bis zum Sieden und fährt damit fort, bis alles kohlensaure Ammoniak gelöst ist, worauf man alles langsam erkalten lässt. Nach 24 Stunden wird in der Retorte ein grosser Theil des Kalisalzes in Krystallen angeschossen sein. Man giesst die Flüssigkeit ab, sammelt die Krystalle auf einem Seihetuche von weisser Leinwand, spült sie mit wenigem destillirten Wasser ab und trocknet sie über Fliesspapier ausgebreitet. Die abgegossene Lauge wird mit einer neuen Portion Ammoniaksalz in die Retorte zurückgegeben und von Neuem wie im Vorhergehenden verfahren. Zuletzt wird die alkalische Lauge für sich allein in die Retorte zurückgegeben, von Neuem eine Zeitlang erhitzt, noch heiss in eine Porcellanschaale ausgegossen und durch mehre Tage an einem kalten Orte hingestellt. Man erhält hiebei eine dritte Portion Bicarbonat, womit wie im Vorhergehenden verfahren wird. Die letzte alkalische Mutterlauge wird in einer Porcellanschaale eingetrocknet; der Rückstand ist einfach kohlensaures Kali. Der Inhalt der Vorlage wird, falls die Säure noch vorwaltet, mit Aetzammoniak neutralisirt und zu essigsaurer Ammoniakflüssigkeit verwandt.

§ 397. *Eigenschaften.* Das zweifach kohlensaure Kali bildet wasserhelle, farb- und geruchlose, geschobene vierseitige Tafeln oder

*) Die unter diesen Verhältnissen stattfindende rasche Absorption des Kohlensäuregases, worauf *Wöhler* zuerst aufmerksam gemacht, wird besonders durch die Porosität des Gemenges veranlasst. Anstatt des theuren Weinsteins kann man übrigens auch eine zur Trockene verdampfte und dann verkohlte Mischung aus 3 gereinigtem Pottaschen-Kali, 4 Wasser und 1 Stärkemehl anwenden.

Säulen, welche in 100 Theilen 47 Kali, 44 Kohlensäure und 9 Wasser enthalten, an der Luft keine Veränderung erleiden und sich in 4 bis 5 Theilen kaltem Wasser lösen. Die Auflösung reagirt neutral, schmeckt nur sehr wenig alkalisch, zersetzt nicht die Bittererdsalze, sonst aber alle schon vom einfachkohlensauren Kali zerlegbaren Salze, und lässt in der Siedehitze Kohlensäuregas entweichen.

§ 398 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das doppelt-kohlensaure Kali an der äusern Form und dem unter starker Entwickelung von Kohlensäuregas entstehenden krystallinischen Niederschlage beim Uebergiessen mit aufgelöster Weinsteinsäure in Ueberschuss. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. aus dem Ungetrübtbleiben der kalt bereiteten Auflösung beim Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser, und einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia.

KALIUM OXYDATO-CHLORICUM.

$KO\,Cl^2O^5 = 1532{,}57.$

Synonyme. Kali oxymuriaticum Ph. Bor., Chloras kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae, Kali chloricum (Kali muriaticum oxygenatum). *Chlorate de Potasse.* Chlorsaures Kali.

§ 399. *Bereitung und Eigenschaften.* Das chlorsaure Kali wird gebildet, indem man Chlorgas in eine zwischen 50 – 60° erwärmte Auflösung von 1 Theil trocknem kohlensauren Kali in 4 Theilen Wasser so lange einleitet, als noch eine Absorption stattfindet. Unter Aufbrausen, durch die entweichende Kohlensäure veranlasst, verwandeln sich $\frac{5}{6}$ des Kali's in Chlorkalium, und $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kali, nämlich:

$$\underbrace{6\,Cl^2}_{\text{Chlor.}} + \underbrace{6\,KOCO^2}_{\text{Kohlensaures Kali.}} = \underbrace{5\,KCl^2}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{KOCl^2O^5}_{\text{Chlorsaures Kali.}} + \underbrace{6\,CO^2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Das Chlorkalium bleibt gelöst, während das schwerlösliche chlorsaure Kali beim Erkalten sich zum grossem Theile krystallinisch ausscheidet. Das Erwärmen der Lösung verhindert oder beseitigt wenigstens zum grösstem Theile die Bildung von doppelt-kohlensaurem und unterchlorigsaurem Kali. — Bei Bereitung dieses Präparats im Grossen wird an Stelle des kohlensauren Kali's gebrannter Kalk, welchen man mit 6 Th. Wasser zu dünnen Brei löscht, angewandt, und dazu $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des angewandten Kalks Chlorkalium zugesetzt. Die Mischung muss ebenfalls warm erhalten und fortdauernd umgerührt werden. Es entsteht Chlorcalcium und chlorsaurer Kalk, welcher letzterer mit dem Chlorkalium sich in Chlorcalcium und in chlorsaures Kali zerlegt. Die Flüssigkeit wird heiss filtrirt, das chlorsaure Kali krystallisirt beim Erkalten heraus und Chlorcalcium bleibt gelöst. —

In den pharmaceutischen Laboratorien wird das chlorsaure Kali nicht bereitet, sondern man beschränkt sich darauf das käufliche Salz durch Auflösen in 4 Theilen kochendem destillirten Wasser und Erkaltenlassen zu reinigen. Während des Erkaltens krystallisirt $\frac{3}{4}$ des aufgelösten Salzes heraus, $\frac{1}{4}$ bleibt nebst den fremden Salzen in der Mutterlauge.

§ 400. *Eigenschaften.* Das chlorsaure Kali bildet weisse durchscheinende, zarte Blättchen von Perlmutterglanz, oder 4- 6seitige Tafeln, ist geruchlos, schmeckt kühlend, widrig, bleibt an der Luft trocken, besteht in 100 Theilen aus 38,5 Kali und 61,5 Chlorsäure, löst sich in 16 Theilen kaltem, 2 Theilen heissem Wasser, nicht in Weingeist, schmilzt in der Hitze, zerfällt in schwacher Rothglühhitze in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, überchlorsaures Kali ($KOCl^2O^7$) und Chlorkalium (nämlich $2\,KOCl^2O^5 = KOCl^2O^7 + KCl^2 + 4\,O$), welche gemengt zurückbleiben und leicht durch Wasser, worin das überchlorsaure Kali sehr schwer löslich ist, von einander geschieden werden können; bei stärkerer Hitze entweicht endlich aller Sauerstoff, im Ganzen 39,15 Procent, und es bleibt nur Chlorkalium zurück. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt concentrirte Schwefelsäure, wenn man chlorsaures Kali allmälig in dieselbe einträgt; die Chlorsäure zerfällt in Ueberchlorsäure und chlorige Säure, welche entweicht, während die Ueberchlorsäure und die Schwefelsäure mit dem Kali verbunden zurückbleiben. Der Versuch muss übrigens mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, denn die chlorige Säure zerlegt sich dabei sehr leicht in Chlor und Sauerstoffgas, wobei eine so heftige Explosion stattfindet, dass die Gefässe zertrümmert werden. — Mit brennbaren Körpern explodirt das chlorsaure Kali heftig, oft schon durch blosses Reiben und Schlagen, daher auch das Mischen mit solchen Substanzen mit grosser Vorsicht vorgenommen werden muss. Die Auflösung des chlorsauren Kali's ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, erleidet beim Sieden keine Veränderung, wird durch kein Reagens getrübt, ausser durch solche, die mit Kali schwerlösliche Verbindungen eingehen, wie Weinsteinsäure, Chlorplatin; mit Salzsäure erhitzt, färbt sie sich gelb, und entwickelt Chlorgas.

Nach *Legrand* enthält eine wässerige Lösung von chlorsaurem Kali, welche siedet bei 101° 14,64, bei 102° 29,28, bei 103° 43,92, bei 104° 58,56 Theile Salz in 100 Th. Wasser gelöst.

§ 401. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das chlorsaure Kali leicht am äusseren Ansehen, in welcher Beziehung es höchstens mit der Borsäure verwechselt werden könnte, und an der grünlich gelben Farbe, welche es beim Uebergiessen mit reiner Salzsäure auf einem Uhrglase annimmt, so wie an dem Chlorgeruch, welcher sich dabei entwickelt. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch das Ausbleiben aller Reaction beim Vermischen der wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersauren Silber — eine weisse Trübung verräth Chlorkalium;

c. durch die Indifferenz des nach starkem Glühen auf Platinblech verbleibenden Rückstandes gegen feuchtes Curcumepapier — eine alkalische Reaction giebt beigemischten Salpeter zu erkennen.

§ 402. *Chlorkali.* Das eben beschriebene chlorsaure Kali darf nicht, wie es zuweilen geschieht, mit dem Chlorkali (Kali chloratum, Chlorure de Potasse) verwechselt werden. Letzteres kommt nur im flüssigen Zustande vor, ist in dieser Form in der Technik unter dem Namen Javelle'sche Lauge (Eau de Javelle) bekannt, bleicht Pflanzen-

farben, wirkt fäulnisswidrig und geruchzerstörend, entwickelt mit Säure Chlor, und wird in der Siedehitze zersetzt, unter gleichzeitiger Entwickelnng von Chlor- und Sauerstoffgas, je nachdem die Auflösung mehr oder weniger verdünnt ist.

Das flüssige Chlorkali ist eigentlich ein Gemeng von unterchlorigsaurem Kali ($KO\,Cl^2O$), Chlorkalium und doppelt-kohlensaurem Kali und wird erhalten, indem man in eine Auflösung von 1 Theil trocknem kohlensauren Kali in 10 Theilen Wasser so lange gewaschenes Chlor leitet, bis sich Kohlensäure zu entwickeln anfängt, oder auch indem man eine Auflösung von Chlorkalk mit kohlensaurem Kali niederschlägt, die Mischung absetzen lässt und die klare Flüssigkeit dann vom Bodensatze abgiesst. Das Präparat auf die letzte Art gewonnen, enthält kein doppelt-kohlensaures Kali.

KALIUM OXYDATO-HYDRICUM.

$KO\,H^2O = 702{,}395.$

Synonyme. Kali causticum, Hydras kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae, Kali hydratum, Potassa caustica. *Potasse caustique* ou *hydratée*, *Hydrate de Potasse.* Aetzkali, kaustisches Kali, Kalihydrat, kaustisches Kali.

§ 403. *Bildung und Bereitung.* Wenn kohlensaures Kali und Kalkhydrat in Gegenwart einer hinreichenden Wassermenge mit einander in Wechselwirkung gesetzt werden: so findet zwischen beiden eine Wechselzersetzung statt, es entsteht kohlensaurer Kalk, welcher als unlöslich zu Boden fällt, und Kalihydrat, welches in Auflösung übergeht, nämlich:

$$\underbrace{KO\,CO^2}_{\text{Kohlensaures Kali.}} + \underbrace{CaO\,H^2O}_{\text{Kalkhydrat.}} + aq. = \underbrace{CaO\,CO^2}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{KO\,H^2O}_{\text{Kaliumoxydhydrat}} + aq.$$

Man führt diese Operation am besten folgendermaassen aus: man erhitzt in einem blanken eisernen Kessel eine Auflössung von 4 Th. kohlensaurem Kali in der 15fachen Wassermenge bis zum Sieden und setzt dann unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Spatel in kleinen Portionen, so dass das Sieden dadurch nicht unterbrochen wird, 3 Theile gebrannten Kalk, welchen man vorher durch Uebergiessen mit der dreifachen Wassermenge sich zum gleichförmigen Brei hat löschen lassen, hinzu. Man schöpft hierauf das noch heisse Gemisch in einen vorher stark erwärmten irdenen Ballon von angemessener Grösse, verschliesst diesen mit nasser Blase, und lässt absetzen. Nach Verlauf von 12 und mehren Stunden lässt man mittelst eines Glashebers die klare Lauge in den wohl gereinigten Kessel ablaufen und kocht bei raschem Feuer ein, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein spec. Gew. = 1,34 zeigt. Man füllt diese concentrirte Lauge in erwärmte irdene Krüge, welche gut verschlossen werden und stellt diese einige Tage an einem kühlen Orte bei Seite, damit die noch darin enthaltenen fremden Salze möglichst vollständig herauskrystallisiren. Die abgeklärte Flüssigkeit führt den Namen Aetzkalilauge (Lixivium causticum vegetabile, Liquor Kali caustici); sie enthält sehr nahe $\frac{1}{3}$ Kalihydrat in Auflösung und muss in Glasgefässen

mit eingeriebenen Glasstöpseln, welche man vor dem Einsetzen mit Wallrath überzieht, aufbewahrt werden.

Behufs der Gewinnung von trocknem Hydrat wird eine beliebige Menge von dieser Lauge in einem silbernen Kessel bei starkem Feuer rasch eingekocht, bis etwas davon beim Auftröpfeln auf einen kalten Körper erstarrt, dann auf ein Metallblech ausgegossen. Man nennt das Präparat in dieser Form Kalicausticum siccum, es enthält noch gegen 23 Proc. oder 3 MG. Wasser. Die Krystalle, welche sich aus einer sehr concentrirten Lösung bei starker Abkühlung absetzen, enthalten 4 MG. Krystallwasser. Wird das Eindampfen bei gesteigertem Feuer bis zum Glühen der ruhig fliessenden Masse fortgesetzt und letztere hierauf in Stangen ausgegossen: so erhält man das Kali causticum fusum in baculis (Lapis causticus, Pierre à cautères), welches sich von dem Vorhergehenden nur durch Mangel an Krystallwasser unterscheidet.

Auf den in dem Ballon zurückgebliebenen kohlensauren Kalk wird Wasser gegossen, das Ganze gut umgeschüttelt und wieder absetzen gelassen. Diese verdünnte alkalische Lauge kann entweder bis zum nächsten Mal aufbewahrt und als Lösungswasser angewandt werden, oder man verbraucht sie zu irgend einem schicklichen Zwecke, z. B. zum Auflösen von Schwefel *).

§ 404. *Eigenschaften.* Das kaustische Kali ist eine weisse, feste, spröde Masse, schmilzt unter der Rothglühitze, verdampft in höherem Hitzegrade in weissen ätzenden Dämpfen, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfliesst, ist in Wasser und Alkohol unter starker Erhitzung leicht, wenig in Aether löslich. Die alkoholige Lösung ist unter dem Namen Tinctura kalina **) officinell; sie besitzt eine braunrothe Farbe, was davon herrührt, dass unter Einwirkung der Luft ein Theil Alkohol eine Entmischung erleidet, was die Bildung einer braunen harzigen Substanz zur Folge hat. Im reinsten Zustande besteht das Aetzkali aus 84 Kali (Kaliumoxyd) und 16 Wasser = $KOHO^2$, das officinelle Präparat enthält aber stets grössere oder geringere Spuren fremder Substanzen, nämlich Chlorkalium, phosphorsaures, kohlensaures und kieselsaures Kali, Thonerde, Eisen- und Manganoxyd, welche aus den zu seiner Darstellung verwandten Substanzen herrühren und für dessen arzneiliche Anwendung ohne

*) Der sogenannte Pulvis causticus s. escharoticus Viennensis wird bereitet durch inniges Zusammenreiben von 5 Theilen geschmolzenem Aetzkali und 6 Th. Aetzkalk in einem erwärmten Mörser. Es wird in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt, und beim Gebrauche mit Alkohol zu einem Brei angerührt. Die Pasta escharotica Londinensis besteht aus gleichen Theilen Aetzkalilauge und gelöschtem Kalk.

**) Diese Tinctur führte ehemals den Namen Tinctura Antimonii acris. Behufs ihrer Bereitung wurde eine Mischung aus 4 Th. Antimonmetall und 8 Th. Salpeter verpufft, dann noch eine Stunde lang im Glühen erhalten, der Rückstand nach dem Erkalten fein pulverisirt und mit 12 Th. höchst rectificirtem Weingeist digerirt. Die erhaltene Tinctur enthielt veränderliche Mengen Aetzkali, Spuren von salpeterigsaurem Kali und antimonsaurem Kali; nach längerer Aufbewahrung verschwinden auch diese letzteren Salze gänzlich, und es findet sich in dem Präparate nichts von Spiessglanz enthalten.

Nachtheil sind. Nur zu gewissen analytischen Zwecken ist die Anwendung chemisch reinen Aetzkalis unerlässlich. Man bereitet letzteres auf gleiche Weise, nur gebraucht man dazu reines kohlensaures Kali, gebrannten Marmor und silberne Gefässe; bei aller Vorsicht ist indess doch ein kleiner Rückhalt an Kohlensäure und Kalk nicht zu vermeiden.

§ 405. *Chemisches Verhalten.* Das Aetzkali zerlegt die ammoniakalischen, erdigen und metallischen Salze, indem es sich der Säure bemächtigt und die Basen ausscheidet, wovon einige sich in einem Ueberschuss desselben lösen, so die Thonerde, das Zink-, Zinn- und Bleioxyd; es neutralisirt die Säuren und sauren Salze, ohne damit aufzubrausen; es löst Schwefel auf unter Bildung von Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali, Chlor, Jod und Brom unter Bildung von Chlor-, Jod- und Bromkalium und von chlor-, jod- und bromsaurem Kali. Auch Phosphor wird beim Kochen mit einer concentrirten Kalilösung aufgelöst, unter Erzeugung von unterphosphorigsaurem Kali und Phosphorwasserstoffgas, welches, so wie es mit der Luft in Berührung tritt, sich von selbst entzündet. Einige Metalle, so Zink und Zinn, zerlegen in Berührung mit einer Auflösung von Aetzkali das Wasser und verwandeln sich in Oxyd, welches sich in der Lauge löst, gleichzeitig wird Wasserstoffgas entwickelt; andere werden dadurch disponirt, den Sauerstoff der Luft anzuziehen, wodurch ebenfalls Oxyd entsteht, welches sich mit dem Kali verbindet, z. B. Kupfer. Dagegen wird Eisen, welches sich in feuchter Luft so leicht oxydirt, in Berührung mit Kalilauge vor Oxydation geschützt. Noch eine andere mit dem Verhalten des Aetzkalis zu den Metallen in Beziehung stehende merkwürdige Eigenschaft des Eisens ist die, dass es die Oxydation solcher Metalle, die unter dem Einflusse des Kali's das Wasser zersetzen, ungemein befördert, wenn diese letztern sich gleichzeitig damit und mit Kalilauge in Berührung befinden. Ein Stückchen Zink, z. B. welches allein in Kalilauge gelegt nach 26 Stunden nur $\frac{1}{4}$ Gr. an Gewicht verloren hatte, verlor in Berührung mit Eisen in derselben Zeit 74 Grane (*Runge*).

Auf organische Substanzen wirkt das aufgelöste Aetzkali nicht minder energisch ein; es verändert die Pflanzenfarben, färbt die Abkochungen von Vegetabilien dunkler und ertheilt ihnen einen widerlich laugenhaften Geruch, es verhindert die Coagulation des Eiweises und des Blutes, und fällt weder Gallerte noch Milch. Viele organische Substanzen, sowohl vegetabilischen als thierischen Ursprungs, werden davon aufgelöst, erleiden aber dabei in den meisten Fällen eine innere Entmischung und werden in anderweitige Verbindungen von entschieden saurem Charakter umgewandelt, wie denn überhaupt die Anforderung nach dem chemischen Gegensatze sich bei keinen andern basischen Körpern so kräftig äussert, als bei dem Kali und den Alkalien überhaupt, und es beruhen hierauf die meisten und wichtigsten Anwendungen des Kalis in vielen Zweigen der Technik und der Industrie.

§ 406. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Aetzkali als solches an dem äusseren Ansehen, der leichten Zerfliesslichkeit an der Luft, der Schlüpfrigkeit, welche es den feuchten Fingern ertheilt, endlich an der leichten Auflös-

lichkeit in Wasser und Weingeist, und dem krystallinischen Niederschlage, welchen ein Uebermaass von Weinsteinsäure in der ersteren dieser Auflösungen hervorbringt. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der rein weissen Farbe;

b. aus der vollständigen Löslichkeit in gleichviel Wasser, wobei höchstens nur ein geringer flockiger Rückstand, aus Eisen- und Manganoxyd bestehend, zurückbleiben darf;

c. aus der nur geringen Trübung, welche beim Vermischen der ebengenannten Auflösung mit zwei Theilen Alkohol stattfindet — gegenfalls enthält das Präparat eine zu grosse Menge fremder Stoffe;

d. aus dem Ausbleiben jeder Reaction beim Versetzen der mit Essigsäure übersättigten, dann klar abfiltrirten Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser — irgend eine Trübung deutet auf schädliche metallische Verunreinigungen.

Chemischreines Aetzkali muss sich in gleichviel Wasser vollkommen klar auflösen, auch darf die Auflösung beim Vermischen mit gleichviel Alkohol nicht trübe werden. Die durch Uebersättigung der wässerigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure erhaltene saure Flüssigkeit, darf weder durch Aetzammoniak, noch durch salpetersaures Silber, noch auch durch salpetersauren Baryt irgend eine Trübung erleiden, auch nach dem Eintrocknen beim Wiederauflösen keinen Rückstand von Kieselsäure hinterlassen.

KALIUM OXYDATO-NITRICUM.

$KO\,N^2O^5 = 1266{,}952.$

Synonyme. Nitras kalicus s. potassicus s. Lixivae s. Potassae, Kali nitricum, Nitrum prismaticum. *Nitrate de Potasse, Nitre.* Salpetersaures Kali.

§ 407. *Bildung und Reinigung.* Das salpetersaure Kali kommt natürlich vor, besonders in Indien, und wird auch künstlich erzeugt, indem man stickstoffhaltige animalische Ueberreste in Berührung mit der atmosphärischen Luft, Feuchtigkeit und anorganischen Basen verwesen lässt, wo der sich ausscheidende Stickstoff im Ausscheidungsmomente, durch die Gegenwart der vorhandenen Basen disponirt, mit dem Sauerstoffe der Luft zu Salpetersäure und diese wieder mit den Basen zu salpetersauren Salzen sich vereinigt*). Die hierdurch entstandene salpetersaure Salze haltige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge, welche ausser salpetersaurem Kali noch viel salpetersaure Kalk- und Bittererde enthält, mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kali versetzt, dann geklärt, eingesotten und krystallisiren gelassen. Der gewonnene rohe Salpeter wird alsdann noch weiter gereinigt, als 2- oder 3mal raffinirter Salpeter in den Handel gebracht, und aus diesem in den pharmaceutischen Laboratorien durch nochmaliges Auflösen in

*) *Liebig* ist der Ansicht, dass bei der Salpeterbildung der Stickstoff der sich entmischenden stickstoffhaltigen thierischen Materien sich zuerst in Ammoniak umwandele, und dass dieses letztere, wie anderweitig, so auch hier, die Quelle der Salpetersäurebildung sei, dass demnach die stickstoffhaltigen thierischen Materien nicht die Bedinger, sondern nur die Vermittler der Salpetersäureerzeugung sind, und dadurch wirken, dass sie langsam andauernde Quellen von Ammoniak darstellen. (*Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie* S. 253 u ff.).

destillirtem Wasser und Krystallisirenlassen der zum arzneilichen Gebrauche bestimmte reine Salpeter dargestellt.

Um chemisch reinen Salpeter zu gewinenn, löst man einmal umkrystallisirten Salpeter in gleichviel heissem destillirten Wasser auf und lässt die Lösung unter fortdauerndem Umrühren erkalten. Das entstandene Salpetermehl wird in einem Spitzbeutel von gebleichter Leinwand gesammelt, vollständig abtropfen gelassen, darauf mit destillirtem Wasser übergossen und dieses nach dem Abfliessen desselben so oft wiederholt, bis das Abfliessende auf Silberlösung keine Reaction mehr hervorbringt. Das Pulver wird hierauf auf weisse Leinwand ausgebreitet und getrocknet oder in 2 Theilen kochendem destillirten Wassers gelöst und durch langsames Erkalten in Krystalle verwandelt. Die Mutterlauge wird in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte verdampft und liefert dann beim Erkalten abermals Krystalle. — Die Aussüsswässer des Salpeterpulvers können verdunstet oder zum Auflösen von neuen Portionen rohen Salpeters dienen. —

§ 408. *Eigenschaften.* Das salpetersaure Kali bildet mehr oder weniger grosse, durchscheinende, der Länge nach gestreifte, sechsseitige, farblose Säulen mit vier schmalen und zwei breiten Flächen, welche an der Luft trocken bleiben, ein vollkommen weisses Pulver geben, und in 100 Theilen 46,55 Kali und 53,45 Salpetersäure enthalten. Es besitzt einen kühlenden, scharf bitterlichen Geschmack, ist geruchlos, in 4 Theilen Wassers von mittlerer Temperatur und in seinem halben Gewichte siedendheissem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Eine bei $14\frac{1}{2}$°R gesättigte Lösung enthält 22,72 Proc. Salz und besitzt ein spec. Gewicht = 1,1601 (*Karsten*). Die Lösung ist farblos, neutral und wird durch kein Reagens getrübt, ausser durch solche, die mit Kali schwerlösliche Verbindungen eingehen, als Weinsteinsäure, Platinchlorid. Mit brennbaren Substanzen, Kohle, Schwefel, giebt der Salpeter Mischungen, welche bei Berührung mit einem glühenden Körper verpuffen; eine solche Mischung ist z. B. das Schiesspulver.

Nach *Legrand* enthalten wässerige Lösungen von salpetersaurem Kali von nachstehenden Siedepunkten die darunter bemerkten Gewichtsmengen Salz in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	12,2.	26,4.	42,2.	59,6.	78,3.	98,2.	119,0.	140,6.	163,0.	185,9.	209,2.	233,1.

Siedepunkt:	113°	114°	115°	115,°9
	257,0.	283,3.	310,2.	335,1

§ 409. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Salpeter, wenn er krystallisirt vorliegt, leicht am äussern Ansehen, und als Pulver an dem Funkensprühen beim Ausstreuen auf glühende Kohlen, dem dabei zurückbleibenden alkalisch reagirenden Rückstande, und der dadurch bewirkten violetten Färbung der Löthrohrflamme (§ 374.). — Die gute Beschaffenheit geht hervor:

a. aus dem mit der obigen Beschreibung übereinstimmenden äussern Ansehen;

b. aus dem Ausbleiben jeder Reaction beim Vermischen der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser, kohlensaurem Natron, salpetersaurem Silber und salzsaurem Baryt. Uebrigens macht eine geringe Trübung der Auflösung durch Baryt- und Silbersalz, auf einen Hinterhalt von Schwefelsäure und Salzsäure deutend, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht verwerflich.

KALIUM OXYDATO-OXALICUM ACIDUM.

Synonyme. Oxalium, Sal Acetosellae, Oxalas kalicus s. potassicus s. Potassae acidus. *Oxalate acide de Potasse, Sel d'Oseille.* Saures oxalsaures Kali, Sauerkleesalz.

§ 410. *Vorkommen und Bereitung.* Der saure Geschmack des Sauerklee's (Oxalis Acetosella) rührt von einem darin enthaltenen sauren Salze her, welches eine wasserhaltige Verbindung von 2 MG. Kleesäure mit 1 MG. Kali ist und ehemals aus dem ausgespressten Safte dieses Krautes im Grossen dargestellt wurde und ebenso auch das Hauptmaterial zur Gewinnung der Kleesäure, welche daher auch ihren Namen hat, lieferte. — Gegenwärtig wird jedoch sehr viel Kleesäure als Nebenproduct bei Bereitung der englischen Schwefelsäure gewonnen und kommt in Folge dessen zu so niedrigen Preisen im Handel vor, dass es sogar vortheilhaft ist, das Kleesalz künstlich daraus zu erzeugen. Zu diesem Behufe löst man 2 Theile kohlensaures Kali in 3 Theilen heissem Wasser auf, setzt dazu von einer abgewogenen Menge krystallisirter Kleesäure so lange zu, als noch Aufbrausen stattfindet, oder bis die Flüssigkeit neutral ist, wägt hierauf, wie viel Kleesäure man verbraucht hat, und filtrirt die Lösung. Anderseits löst man eine gleiche Portion Kleesäure, als man bereits verbraucht hat, in der dreifachen Menge siedenden Wassers, filtrirt ebenfalls, giesst nun beide Flüssigkeiten noch siedendheiss zusammen und lässt langsam erkalten. Man sammelt nach 24 Stunden das abgeschiedene Salz, concentrirt die Mutterlauge durch Verdunsten und lässt abermals krystallisiren. Das auf Fliesspapier getrocknete Salz beträgt nahe so viel, als man Kleesäure angewandt, nämlich:

Kohlensaures Kali		Kleesäure		Doppelt-kleesaures Kali		Kohlensäure.
$KO\,CO^2$	+	$2(C^2O^3\,3\,H^2O)$	=	$KO\,2\,C^2O^3\,2H^2O$	+	CO^2.

Nimmt man anstatt gleichviel, dreimal soviel Kleesäure, als man zur Neutralisation des Kali's verbraucht, und verfährt im Uebrigen in ähnlicher Weise, so gewinnt man vierfach-kleesaures Kali, welches noch besser, als das erste geeignet ist, den Zwecken der Anwendung zu entsprechen.

§ 411. *Eigenschaften.* Das zweifach kleesaure Kali ($=KO\,2C^2O^3 + 2H^2O$) bildet weisse, kurze, undurchsichtige, vierseitige Prismen, welche an der Luft unveränderlich sind, sich in kaltem Wasser sehr schwierig, in 14 Theilen kochendem lösen, etwas in Weingeist. Das vierfach-kleesaure Kali ($=KO\,4\,C^2O^3 + 7H^2O$) bildet farblose durchsichtige, schiefe Oktaëder, an welchen 2 Ecken abgestumpft sind, ist in Wasser noch schwerer löslich als das vorhergehende, verliert bei 160° 4 MG. oder 14 Proc. Wasser, die Auflösung beider Salze ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, giebt mit Kalk-, Baryt-, Blei-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge, mit Kupferammoniak einen blassblauen Niederschlag, und schlägt das Gold aus seinen Auflösungen metallisch nieder. — Das Sauerkleesalz wirkt, innerlich genommen, wie die Kleesäure selbst (§ 53.), giftig; es wird nicht als Arzneimittel angewandt, häufig aber in der Oekonomie zum Wegmachen von Rost- und Dintenflecken, ebenso in der Färberei als Beizmittel.

412. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Sauerkleesalz daran, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Verkohlung in kohlensaures Kali verwandelt wird und anderseits an der weissen Trübung, welche dessen Lösung in Gypswasser verursacht, und welche durch einen Zusatz von verdünnter Essigsäure nicht verschwindet. — Die Reinheit des Sauerkleesalzes ergiebt sich daraus, dass es beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe einen reinen weissen Rückstand hinterlässt, welcher feuchtes Curcumapapier stark bräunt und, nachdem es in Wasser gelöst und mit Salpeter übersättigt worden, in einer Auflösung von salzsaurem Baryt keine Trübung verursacht. — Ein kohliger Rückstand würde beigemengten Weinstein verrathen, eine weisse Trübung der salzsauren Lösung durch Chlorbarium aber saures schwefelsaures Kali zu erkennen geben.

KALIUM OXYDATO-SULFURICUM.

$KO\,SO^3 = 1091{,}081.$

Synonyme. Kali sulfuricum, Tartarus vitriolatus, Sal polychrestus *Glaseri*, Arcanum duplicatum, Sal de duobus, Sulfas kalicus s. potassicus s. Lixivae. *Sulfate de Potasse.* Schwefels. Kali, vitriolisirter Weinstein.

§ 413. *Bildung und Eigenschaften.* Dieses Salz wird in chemischen Fabriken bei mehren Arbeiten als Nebenproduct gewonnen, so unter andern bei der Bereitung von Salpetersäure aus Kalisalpeter und Schwefelsäure, bei der Bereitung der weissen Magnesia durch Zerlegung von Bittersalz mit kohlensaurem Kali, und muss Behufs arzneilicher Anwendung durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Das reine schwefelsaure Kali bildet weisse, vier- und sechsseitige, prismatische, sechsflächig zugespitzte Krystalle, oder auch zusammenhängende krystallinische Rinden, enthält in 100 Th. 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure, ist geruchlos, schmeckt bitter, salzig, ist luftbeständig, giebt ein vollkommen weisses Pulver und löst sich in 12 kaltem, 4 siedendem Wasser, nicht in Weingeist auf. Eine bei + 15° R. gesättigte wässrige Lösung enthält 9,71 Proc. Salz gelöst und besitzt ein specif. Gewicht = 1,0789 (*Karsten*). Die Auflösung ist farblos, vollkommen neutral und wird durch Blei-, Kalk-, und Barytsalze und durch freie Weinsteinsäure gefällt.

§ 414. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Kali in Krystallen an der äussern Form, in Pulver an den Niederschlägen, welche Auflösungen von Barytsalzen und Weinsteinsäure in dessen wässeriger Lösung verursachen. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch die reine weisse Farbe;

b. durch die vollständige Auflöslichkeit in 12 Theilen heissen Wassers, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausscheidet;

c. durch die Indifferenz dieser Auflösung gegen Reagenspapiere, Kaliumeisencyanür, Schwefelwasserstoffwasser und schwefelsaures Silber.

KALIUM OXYDATO-SULFURICUM ACIDUM.

$KO\,H^2O\,2\,SO^3 = 1704{,}725.$

Synonyme. Kali sulfuricum acidum s. acidulum, Bisulfas kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae, Sulfas kalicus acidus. *Bisulfate ou Sulfate acide de Potasse.* Saures schwefelsaures Kali, doppelt- oder zweifach schwefelsaures Kali.

§ 415. *Bereitung und Eigenschaften.* Man wägt in einer

Porzellanschaale 10 Theile Wasser ab, mischt vorsichtig 5 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu, löst in dieser Mischung mit Anwendung von Wärme 9 Theile neutrales schwefelsaures Kali in Krystallen auf, und lässt endlich die klare Auflösung durch 24 Stunden an einem kalten Orte stehen. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet sie zwischen Fliesspapier und bewahrt sie auf. Soll das saure schwefelsaure Kali zur Bereitung des Eisessigs oder zur Chlorräucherung dienen, so verfährt man kürzer und auch vortheilhafter, wenn man die saure Auflösung geradewegs zur Trockne verdunstet, wobei man zuletzt etwas starke Wärme anwenden kann, und die trockene Salzmasse nach dem Erkalten in Pulver verwandelt. — Das saure schwefelsaure Kali krystallisirt, je nach den obwaltenden Verhältnissen, in schiefen rhomboëdrischen Säulen, mit verschiedenen Zuschärfungs- und Abstumpfungsflächen, oder in büschelförmig vereinigten, zarten vierseitigen Prismen; die Krystalle sind in trockner Luft luftbeständig, schmecken stark sauer, schmelzen in schwacher Rothglühhitze, ohne zerlegt zu werden, die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weissen durchscheinenden Masse; sie enthalten in 100 Theilen 58,80 Schwefelsäure, 34,61 Kali und 6,59 Wasser. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, bedarf in der Hitze etwas über die Hälfte, die concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen leicht efflorescirenden Masse. Durch 2—3 Theile Wasser wird es unter Abscheidung von einfachschwefelsaurem Kali zersetzt, ebenso durch Weingeist.

Ausser dem ebenbeschriebenen sauren schwefelsauren Kali hat man noch ein wasserleeres zweifach-schwefelsaures, und ein wasserhaltiges anderthalb-schwefelsaures Salz kennen gelernt, und ebenso diesem letzteren Salze entsprechende Verbindungen von schwefelsaurem Kali mit Salpetersäure und mit Phosphorsäure.

§ 416. *Erkennung.* Man erkennt das doppeltschwefelsaure Kali als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe: es schmilzt, stösst dicke weisse Dämpfe aus, wird dann endlich wieder fest und hinterlässt eine weisse, schwer schmelzbare Salzmasse, welche die Löthrohrflamme violett färbt. Die wässerige Lösung zeigt übrigens gegen Reagentien das Verhalten der Kali- und der schwefelsauren Salze. Das Unvermischtsein mit einfachschwefelsaurem Salze ergiebt sich aus der Auflöslichkeit in gleichviel Wasser.

KALIUM OXYDATO-TARTARICUM.

$KO\overline{T}$ = 1415,36.

Synonyme. Tartras kalicus s. potassicus s. Potassae s. Lixivae Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus s. solubilis, Sal diureticum vegetabile. *Tartrate neutre de Potasse, Tartre soluble, Sel végétal.* Weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein.

§ 417. *Bereitung.* Man übergiesst in einem Napfen von passender Grösse 4½ Theile kohlensaures Kali mit 15—20 Theilen Wasser, setzt dann den Napf auf einem Ziegelstein in eine der Kapellen des S. 52. beschriebenen Kapellenofens, oder an irgend einem andern warmen Orte hin, rührt die Lösung gut um, hängt in den Napfen ei-

nen Porzellandurchschlag so ein, dass derselbe etwa einen Zoll tief in die Flüssigkeit taucht und schüttet endlich etwas über 12 Pfund durch Salzsäure gereinigten Weinstein (§ 420.) in ganzen Krystallen hinein. Nach 12—24 Stunden ist fast aller Weinstein aufgelöst, und in ein neutrales Salz verwandelt, nämlich:

Kohlensaures Kali		Saures weinsteinsaures Kali		Kohlensäure.	
$KO\,CO^2 + aq$	+	$KOH^2O\,2\,\overline{T}$	=	CO^2	+

Neutrales weinsteinsaures Kali

$2\,(KO\overline{T}) + aq.$

Man nimmt den Durchschlag heraus, filtrirt die übrigens sehr klare Lösung durch Fliesspapier, und lässt in einer Porcellanschale weiter verdampfen. Man lässt die Schaale mit der stark concentrirten Lauge die Nacht über im warmen Sandbade erkalten, und findet dann einen grossen Theil des Salzes in schönen, klaren Krystallen angeschossen. Mit der Mutterlauge wird von Neuem in gleicher Weise verfahren. Sobald die Lauge keine klaren Krystalle mehr absetzt, sondern durch die Concentration des noch rückständigen weinsteinsauren Kalks undurchsichtig trübe erscheint, lässt man sie unter Umrühren bis zur Trockene verdunsten, löst den Rückstand in vier Theilen reinem kalten Wasser auf, filtrirt vom abgelagerten kohlensauren Kalk ab, neutralisirt das Filtrat mit Weinsteinsäure und lässt von Neuem zur Krystallisation verdunsten. Die gut abgetropften Krystalle werden getrocknet und gepülvert.

§ 418. *Eigenschaften.* Das neutrale weinsteinsaure Kali bildet farblose, wasserhelle, gerade, rhombische Säulen, welche in 100 Theilen 41,31 Kali und 58,69 Weinsteinsäure enthalten, doch kommt es in den Officinen gewöhnlich nur in Pulverform vor. Das Pulver ist rein weiss, geruchlos, bäckt in feuchter Luft zusammen, schmekt scharfsalzig, und ist in Wasser sehr leicht, in Weingeist nur wenig löslich. Die Auflösung ist neutral, freie Säure fällt daraus Weinstein nieder; Kalk- und Bleisalze bringen weisse Niederschläge hervor.

Nach *Legrand* enthalten wässerige Lösungen von weinsteinsaurem Kali von nachstehenden Siedepunkten die darunter bemerkten Gewichtsmengen Salz in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°
	26,9.	47,2.	65,0.	82,3.	100,1.	118,5.	137,3.	156,5.	176,1.	196,2.	216,8.
Siedepunkt:	112°	113°	114°	114,7°							
	237,9.	259,5.	281,6.	296,2. (gesättigt).							

§ 419. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das weinsteinsaure Kali als solches an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech, unter Hinterlassung eines alkalischen Rückstandes, an der Leichtauflöslichkeit in Wasser, dem krystallinischen Niederschlage, welchen verdünnte Schwefelsäure in der Auflösung verursacht, der Auflöslichkeit dieses Niederschlages in Aetzammoniakflüssigkeit, und endlich, dass es nur unbedeutend am Gewicht verliert, wenn es eine Zeitlang an einem trocknen, 80 bis 100° warmen Orte hingestellt wird. Ein bedeutender Gewichtsverlust beim Zutreffen der übrigen Merkmale deutet auf Seignettesalz (§ 427.). Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a durch die reine weisse Farbe;

b durch die vollständige Auflöslichkeit in zwei Theilen Wassers zu einer

wasserhellen Flüssigkeit — ein trübes opalisirendes Ansehen der Auflösung verräth einen bedeutenden Gehalt an weinsteinsaurem Kalk, welcher selten ganz fehlt

c. durch die Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung gegen Reagenspapiere, Gallustinctur und Schwefelwasserstoffwasser — eine röthlich-violette Färbung durch das zweite Reagens würde Eisen, eine dunkle Trübung durch das letztere würde ein schädliches Metall (Kupfer) verrathen;

d. durch Ungetrübtbleiben der heissen Auflösung des Salzes in 50 Theilen Wassers beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, nachdem sie zuvor durch etwas Salzsäure sauer gemacht worden, — ein gelber oder brauner Niederschlag, welcher beim Zusatz von Aetzammoniak wieder verschwindet, deutet auf Zinn.

KALIUM OXYDATO-TARTARICUM ACIDUM.

$KOH^2O\,2\dot{T} = 2353{,}27.$

Synonyme. Kali bitartaricum, Tartarus depuratus, Crystalli s. Cremor Tartari, Tartras hydrico-kalicus s. potassicus, Bitartras kalicus s. potassicus, Tartras Lixivae s. Potassae acidulus, Supertartras Potassae. *Tartrate acide de Potasse, Bitartrate de Potasse, Acidule tartreux, Tartre purifié.* Gereinigter Weinstein, Weinstein, Weinsteinrahm, doppelt- oder saures weinsteinsaures Kali.

§ 420. *Vorkommen und Reinigung.* Im Safte der Trauben, besonders der unreifen, ist ein saures Pflanzensalz enthalten, bestehend aus Kali und Weinsteinsäure, welche daher auch ihren Namen hat. Dieses Salz krystallisirt während des Lagers des Weins heraus und bildet auf den Wandungen der Fässer mehr oder weniger dicke steinartige Krusten, den sogenannten rohen Weinstein (Tartarus crudus), welcher durch eingemengte Hefentheile und Farbestoff, je nach der Farbe des Weines grauweiss (Tartarus crudus albus) oder bräunlichroth (Tartarus crudus ruber) gefärbt ist, ausserdem aber nicht unerhebliche Mengen weinsteinsauren Kalk's eingemengt enthält. Die Ablagerung des Weinsteins aus dem Weine ist theils Folge der Concentration, welche der Wein während der Lagerung durch Verdunstung erleidet, und der Vermehrung des Weingeistgehaltes, welcher die Auflöslichkeit des Weinsteins vermindert, theils rührt dieselbe daher, dass sich während der Gährung des Traubensaftes das darin enthaltene saure weinsteinsaure Kali höchstwahrscheinlich zum Theil in weinsteinsaures Aethyloxyd-Kali ($KO\,AeO\,2\dot{T} + H^2O$) verwandelt, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, in verdünnter Lösung aber allmählig in saures weinsteinsaures Kali und Weingeist zerfällt.

Aus dem rohen Weinstein wird durch Auflösen desselben in siedendem Wasser, Reinigen der heissen Lössung durch Behandlung mit Eiweiss und Kohle, Coliren und Verdunsten der gereinigte Weinstein (Tartarus depuratus) dargestellt, welcher unter dem Namen Crystalli Tartari in Form von kleinen, weissen, halbdurchsichtigen, vierseitigen, prismatischen, schief abgestumpften, harten, theils einzelnen, theils aneinanderhängenden Krystallen in den Handel kommt. Dieser Weinstein ist aber selten so kupferfrei und enthält gewöhnlich noch so bedeutende Mengen weinsteinsauren Kalks, dass er kaum unmittelbar zur arzneilichen Anwendung genommen werden kann, sondern einer nochmaligen Reinigung bedarf. Diese lässt sich aber ohne grosse

Schwierigkeit folgendermaasen ausführen: Man füllt eine durchschlagartig perforirte Porcellanschaale mit etwa 24 Pfund Weinsteinkrystallen, hängt diese Schaale in einen passenden Napfen so auf, dass sie mit ihrem etwas vorragendem Rand auf dem Rande des Napfens ruht, und giesst nun diesen mit einer Mischung aus 24 Pfund heissem Wasser und 2 Pfund concentrirter käuflicher Salzsäure ganz voll. Man lässt das Ganze 24 Stunden hindurch in gelinder Wärme digeriren, nimmt dann die Schaale aus dem Napfen heraus, lässt abtropfen, hängt sie in einen andern leeren Napfen, süsst den Inhalt durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser gut aus und lässt endlich über weissem Fliesspapier auf Horden ausgebreitet trocken werden. — Die saure Waschflüssigkeit kann zur Ausziehung einer neuen Portion Weinsteinkrystalle nochmals gebraucht werden, nur muss man von Neuem nach Erforderniss 1—2 Pfund Salzsäure zusetzen. Endlich kann sie mit rohem Salmiakgeist oder verdünnter Kaliflüssigkeit, beim Auslaugen der rohen Pottasche oder des bei Bereitung von Aetzlauge entstehenden Kalkniederschlages gewonnen, ausgefällt, der abgeschiedene weinsteinsaure Kalk gesammelt und zu gelegentlichem Verbrauche aufbewahrt werden. Man kann sie auch mit der Mutterlauge vom *Kali tartaricum* oder *Tartarus natronatus* vermischen, wodurch saures weinsteinsaures Kali ausgefällt wird, welchen man in einem Spitzbeutel sammelt, aussüsst und zur Bereitung der ebengenannten Salze verwendet.

Zur Reinigung grösserer Mengen Weinstein in der eben angeführten Weise kann recht gut ein hölzernes Fass mit durchlöchertem Einsatzboden, unter welchem sich ein Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit befindet, benutzt werden. — Wünscht man jedoch vorher sich zu überzeugen, dass der fragliche Weinstein solcher Reinigung bedarf, so füllt man einen Glastrichter, dessen untere Oeffnung man mit einem Kork verschliesst, damit voll, übergiesst ihn mit destillirtem Wasser und lässt einige Stunden in gegenseitiger Einwirkung stehen. Man lässt hierauf das Wasser in ein Porzellanschälchen abfliessen, bis auf einen geringen Rückstand verdunsten, und prüft letzteres mit Schwefelwasserstoff sowohl, als auch mit Kaliumeisencyanür. Um den Kalkgehalt zu ermitteln, reibt man 100 Gran Weinstein zu Pulver, vermischt es mit gleichviel Salpeter und zündet die Mischung mit einer glühenden Kohle auf einem blanken Eisenblech an. Der weisse Glührückstand wird sich nun in Wasser mit Hinterlassung von kohlensaurem Kalk auflösen; dessen Menge der doppelten Menge weinsteinsauren Kalk's entspricht.

§ 421. *Eigenschaften.* Der gereinigte Weinstein liefert durch Stossen und Sieben ein blendend-weisses Pulver, ist ohne Geruch, betitzt einen schwachen säuerlichen Geschmack, löst sich in 15 bis 18 siedendem, in 184 kaltem Wasser auf; von Weingeist wird er nicht aufgenommen. Er enthält in 100 Theilen 25,08 Kali, 4,75 Wasser und 70,17 Weinsteinsäure $= KOH^2O2\bar{T}$. Dieses Wasser vertritt die Stelle einer Base und kann nur durch Hinzuführung einer aequivalenten Menge von einer andern Base abgeschieden werden, wodurch neutrale Doppelsalze entstehen, in denen der Sauerstoffgehalt beider Basen sich zum Sauerstoff der gesammten Säure verhält $= 1 : 5$.

Mit den amphoteren Basen, in denen 2 MG. Radical mit 3 MG. Sauerstoff verbunden sind, erzeugt der Weinstein eine andere Reihe von Doppelsalzen, in denen das Verhältniss des Sauerstoffes in den Basen und in der Säure = 2 : 5 ist. Von diesen letztern Salzen sind nur die, welche Antimonoxyd und arsenige Säure enthalten, krystallisirbar.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert der Weinstein neben mehren gasigen Producten, auch ein saures flüssiges Destillat (Liquor pyro-tartaricus s. Spiritus Tartari), welches ausser den gewöhnlichen Producten der trocknen Destillation stickstofffreier organischer Körper auch eine eigenthümliche krystallisirbare Brenzsäure (feste Pyroweinsäure) in Auflösung enthält, welche beim Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade sich krystallinisch ausscheidet. In den Destillationsproducten des rohen Weinsteins soll nichts von dieser Säure enthalten sein, dagegen enthält es aber Ammoniak, in Folge eines Gehaltes des rohen Weinsteins an stickstoffhaltiger Materie.

§ 422. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Weinstein als solchen an der Schwerlöslichkeit in Wasser, der sauren Reaction und dem sich beim Erhitzen auf Platinblech daraus entwickelnden eigenthümlichen Geruche nach verbrennender Weinsteinsäure, wobei er verkohlt und einen alkalischen Rückstand hinterlässt. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der rein-weissen Farbe;

b. aus der vollkommenen Löslichkeit des fein zerriebenen Salzes in verdünntem Salmiakgeist zu einer Flüssigkeit, worin aufgelöstes phosphorsaures Natron beim Erwärmen der Mischung, keine oder doch nur geringe Trübung verursacht — irgend ein unlöslicher Rückstand verräth betrügerische Beimischungen von in Wasser unlöslichen Substanzen, eine starke Trübung im zweiten Falle giebt einen verhältnissmässig grossen Gehalt an weinsteinsaurem Kalk zu erkennen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der erkalteten und vom abgelagerten Salze abgegossenen wässerigen Auflösung gegen Schwefelwasserstoffgas, Kaliumeisencyanür, salzsauren Baryt und salpetersaures Silber.

KALIUM OXYDATO-TARTARICUM AMMONIATUM.

$$KO\,N^2H^8O\,2\,\overline{T} + H^2O = 2680{,}22.$$

Synonyme. Tartarus ammoniatus Ph. Bor., Tartarus solubilis ammoniacalis, Kali ammonico-tartaricum, Tartras ammonico-kalicus, Tartras Ammoniae et Potassae. *Tartre soluble ammoniacal, Tartrate ammonico-potassique.* Ammoniakweinstein.

§ 423. *Bereitung und Eigenschaften.* Man übergiesst in einem Digerirkolben eine beliebige Menge mittelst verdünnter Salzsäure gereinigter Weinsteinkrystalle mit dem doppelten Gewicht stärkstem Salmiakgeist oder mit dem doppelten Gewichte einer Auflösung von 1 Theil officinellen kohlensaurem Ammoniak in 2 Theilen officinellem Salmiakgeist, digerirt die Mischung unter öfterem Umschütteln in mässiger Wärme im Sandbade, erwärmt dann etwas stärker, filtrirt noch heiss und setzt das Filtrat in einer Porzellanschaale an einem kühlen Orte zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird rasch bis auf die Hälfte verdunstet, zuletzt etwas

kohlensaures Ammoniak in Stücken zugefügt und abermals zum Krystallisiren hingestellt. Die gesammten Krystalle werden hierauf auf weisse Leinwand ausgebreitet, in gelinder Wärme getrocknet und endlich in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt.

Der Ammoniakweinstein bildet farblose, wasserhelle, vier- und sechsseitige, zugespitzte, säulenförmige Krystalle, welche an der Luft durch Verlust von Ammoniak trübe werden, daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen, eben so das daraus bereitete blendendweisse Pulver. Es besteht in 100 Theilen aus 22,88 Kali, 8,30 Ammoniak, 64,44 Weinsteinsäure und 4,38 Wasser $= KO(N^2H^8O) + 2\bar{T} + H^2O$, ist in 2 kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich, und wird wie alle weinsteinsauren Salze überhaupt (§ 137) durch freie Säuren und saure Salze, welche Weinstein regeneriren, und durch die meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis, endlich durch ätzende und kohlensaure Alkalien, welche Ammoniak entbinden, zerzersetzt. Die Auflösung lässt beim Erwärmen Ammoniak entweichen und es scheidet sich Weinstein ab.

424. *Erkennung und Prüfung* Man erkennt den Ammoniakweinstein als solchen am Geruche nach Ammoniak, welcher sich beim Erhitzen der concentrirten Lösung daraus entwickelt, und an dem sich gleichzeitig absondernden krystallinischen Niederschlage. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in 2 — 3 Theilen Wasser zu einer wasserhellen Flüssigkeit, und

c. durch das Nichtgetrübtwerden dieser Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser.

KALIUM OXYDATO-TARTARICUM BORAXATUM.

Synonyme. Tartarus boraxatus Ph. Bor., Borax tartarisata, Tartras borico-natrico (sodico-) kalicus, Tartras Potassae s. Lixivae boraxatus, Cremor Tartari solubilis. *Tartre boraté, Tartre soluble au Borax.* Boraxweinstein.

§ 425. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 1 Theil Borax bei Siedehitze in 5 Theilen Wasser auf, fügt dazu 3 Theile mit Salzsäure behandelte Weinsteinkrystalle und erhitzt die Mischung unter Umrühren bis zur völligen Auflösung der Krystalle. Die Auflösung lässt man durch 24 Stunden stehen und filtrirt. Vor der Filtration ist es indess gut etwas von der Lösung, etwa $\frac{1}{4}$ Pfund, mit einem gleichen Volumen Schwefelwasserstoffwasser zu vermischen, um zu erkennen, ob sie vollkommen kupferfrei ist, was mit dem nach obiger Weise gereinigten Weinstein zwar immer, mit dem des Handels aber sehr selten der Fall sein dürfte. Das Filtrat wird unter fortdauerndem Umrühren in einer Porzellanschaale verdunstet, bis es, ohne an den Händen zu haften, herausgenommen werden kann, worauf es im Trokkenofen auf Sieben ausgebreitet vollends ausgetrocknet, zuletzt in einem blanken metallenen Mörser zu Pulver gestossen, und endlich in einem wohl zu verschliessenden Glase aufbewahrt wird.

Das Präparat bildet ein weisses geruchloses Pulver, welches leicht

Feuchtigkeit anzieht und dann zusammenbackt; es ist in gleichviel Wasser, nicht in Weingeist löslich, die Auflösung schmeckt und reagirt mild säuerlich und wird durch freie Säuren nicht gefällt. — Die Bestandtheile des Boraxweinsteins gehen aus dem Obigen hervor, sie sind so zusammengepaart, dass derselbe als ein zweifaches Doppelsalz betrachtet werden kann, bestehend aus 1 MG. weinsteinsaurem Kali-Natron und 2 MG. weinsteinsaurer Kali-Borsäure mit 3 MG. Wasser = $KONaO2\overline{T} + 2\,(KOBO^3 2\overline{T})$; zu bemerken ist indess dass der Boraxweinstein der französischen Pharmacopöe *(Tartras borico-potassicus)* sich von dem deutschen darin unterscheidet, dass zu dessen Darstellung kein Borax, sondern Boraxsäure angewandt wird, derselbe auch an der Luft trocken bleibt und demnach in Pulverform angewandt werden kann.

§ 426. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Boraxweinstein an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe — er verkohlt, hinterlässt einen alkalischen Rückstand, welcher, nachdem er vorher mit etwas Schwefelsäure angerührt worden, die Flamme von darüber brennendem Weingeiste grün färbt. — Die Reinheit desselben ergiebt sich:

a. aus der rein-weissen Farbe;

b. aus der vollkommenen Auflöslichkeit in 2 — 3 Theilen Wasser zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche

c. weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium irgend eine Veränderung erleidet.

KALIUM OXYDATO-TARTARICUM NATRONATUM.

$KO\,NaO\,2\overline{T} + 8\,H^2O = 353{,}152.$

Synonyme. Tartarus natronatus Ph. Bor., Kali tartaricum natronatum, Sal polychrestum Seignetti, Sal rupellense s. rochellense, Tartras natrico-kalicus s. sodico-potassicus s. kalico-sodicus, Tartras Lixivae et Sodae, Tartris Sodae. *Tartrate de Potasse et de Soude Sal de Seignette.* Natronweinstein, Seignettsalz.

§ 427. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst krystallisirtes kohlensaures Natron in 4 Theilen heissem Wasser auf und verfährt mit dieser Auflösung genau so, wie in § 417 beim neutralen weinsteinsauren Kali angegeben. 3 Theile des Natronsalzes bedürfen zur Neutralisation unter Austreibung der Kohlensäure 4 Theile Weinstein. Die Lauge wird in einem zinnernen Kessel bis auf $\frac{2}{3}$ Rückstand eingekocht, siedend filtrirt, das heisse Filtrat in passende irdene Schüsseln gegossen und an einem kühlen Orte zur Krystallisation hingestellt. Mit der Mutterlauge wird in ähnlicher Weise verfahren. Die Krystalle lässt man gut abtropfen, breitet sie in Sieben auf Leinwand aus und trocknet sie an einem mässig warmen Orte vollends aus. Wenn die Krystalle des zweiten und dritten Anschusses gefärbt und nicht wasserklar erscheinen (matte Durchscheinheit deutet auf weinsteinsauren Kalk), so müssen sie in reinem Wasser wieder aufgelöst und unkrystallisirt werden. Es sind grosse, wasserhelle, farb- und geruchlose, vier- und sechsseitige, zuweilen der Länge nach halbirte, säulenförmige Krystalle oder Bruchstücke von solchen, giebt ein blendend weissse

Pulver, enthält in 100 Th. 15,66 Kali, 10,38 Natron, 44,10 Weinsäure und 29,86 Wasser, löst sich in 2—2½ kaltem Wasser. Die Auflösung ist neutral, schmeckt gelind salzig, kühlend, wird durch freie Säuren, saure Salze, saure Säfte, Kalk- und Barytsalze präcipitirt.

§ 428. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Seignettesalz, wenn es krystallisirt ist, leicht an der Krystallform, und als Pulver an dem Verhalten beim Erhitzen auf Platindrath vor dem Löthrohre: es verkohlt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsteinsäure, schmilzt endlich zu einer Perle, welche die Flamme gelb färbt. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch vollkommene Löslichkeit des Salzpulvers in 2—3 Th. kaltem destillirtem Wasser zu einer neutralen, wasserhellen Flüssigkeit — ein salziger Rückstand verräth ein beigemischtes schwer lösliches fremdes Salz (z. B. schwefelsaures Kali, Weinstein, Alaun), und eine milchige Auflösung lässt einen zu grossen Gehalt an weinsteinsaurem Kalke, welcher selten ganz fehlt, erkennen;

c. durch Indifferenz der wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser und Kaliumeisencyanür;

d. durch Nichtgetrübtwerden, der mit der hundertfachen Wassermenge bereiteten, und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Auflösung durch salpetersaures Silber und salzsauren Baryt.

KALIUM SULFOCYANATUM.

$KN^2C^2S^2 = 1219{,}53.$

Synonyme. Kali anthrazothionicum, Sulfocyanetum kalicum s. potassicum. *Sulfocyanure de Potassium.* Schwefelcyankalium, schwefelblausaures Kali.

§ 429. *Bereitung und Eigenschaften.* Wenn man Cyankalium (§ 379) in Wasser löst und die Lösung mit Schwefel digerirt, so nimmt es ¼ seines Gewichtes von letzterem auf, welcher sich mit den Elementen des Cyans zu einem dreifach zusammengesetzten Oxygenoid, dem sogenannten Schwefelcyan, verbindet, und die Flüssigkeit enthält nun Schwefelcyankalium, woraus man das Schwefelcyan ($C^2N^2S^2$ oder Cy^2S^2) durch Chlor in Gestalt eines hochgelben, nicht krystallinischen Pulvers niederschlagen kann. — In grösserer Menge stellt man das Schwefelcyankalium leicht folgendermaassen dar: Man erhitzt in einer etwas geräumigen Porcellankruke bei gelindem Feuer ein Gemeng aus 3½ Theilen vollkommen trocknem kohlensauren Kali und ebensoviel Schwefel allmählig bis zum Schmelzen, wozu keine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und erhält es dabei, bis das durch die entweichende Kohlensäure hervorgebrachte Brausen aufgehört hat, worauf man die Flüssigkeit auf einem mit etwas Oel bestriechenen Eisenblech ausgiesst. Nach dem Erstarren zerstösst man die Masse in einem eisernen Mörser zu grobem Pulver, mischt schnell ein bereits fertiges Gemeng aus 7 Theilen vollkommen ausgetrocknetem Kaliumeisencyanür und 1 Theil Schwefel zu und erhitzt das Gemeng in derselben Porzellankruke abermals bis zum ruhigen Fluss, worauf man sie auf dasselbe Blech ausgiesst. Die Vorgänge bei diesen beiden Prozessen sind folgende:

	Kohlensaures Kali		Schwefel		Schwefelsaures Kali		Schwefelkalium		Kohlensäure
a.	$4\,KO\,CO^2$	+	$16\,S$	=	$(KO\,SO^3$	+	$3\,KS^5)$	+	$4\,CO^2$.

	Schwefelsaures Kali	+	Schwefelkalium		Cyaneisenkalium		Schwefel	
b.	$(KOSO^3$	+	$3KS^5)$	+	$3\,(2KCy^2 + Fe\,Cy^2)$	+	68	=

Schwefelcyankalium		Schwefeleisen		Schwefelsaures Kali.
$9\,(KCy^2S^2)$	+	$3\,FeS$	+	$KOSO^3$.

Die zuerst geschmolzene Masse ist demnach ein Gemeng aus schwefelsaurem Kali und 5fach-Schwefelkalium, die letzte aber ein Gemeng aus schwefelsaurem Kali, Schwefeleisen aus Schwefelcyankalium. Sie wird in einem eisernen Mörser zerstossen und in einem Glaskolben im Wasserbade mit starkem Weingeist ausgekocht. Die kochende Flüssigkeit giesst man auf ein Filter und lässt das Filtrat erkalten. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit vom herauskrystallisirten Salz ab und in den Kolben zurück, die Krystalle aber, welche Schwefelcyankalium sind, trocknet man schnell zwischen Fliesspapier und bewahrt sie dann in einem wohlzuverschliessenden Gefässe auf. Mit der abgegossenen weingeistigen Lauge wird der Rückstand im Kolben von Neuem ausgekocht, und dieses so oft wiederholt, bis daraus nichts mehr aufgenommen zu werden scheint, worauf man die Mutterlauge durch Eindampfen concentrirt. Die Ausbeute wird gegen 10 Theile betragen. — Das Schwefelcyankalium bildet farblose, wasserfreie, gestreifte prismatische Krystalle von kühlendem etwas beissenden Geschmack; ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst sogar in feuchter Luft, löst sich in heissem Weingeist auf und krystallisirt beim Erkalten heraus. — Es wird als Reagens benutzt (vgl. Th. II.)

§ 430. *Schwefelcyanwasserstoff.* Wird das Schwefelcyankalium in einem passenden Destillirapparate mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure übergossen, so findet unter Mitwirkung des Wassers eine Zersetzung statt, es entsteht phosphorsaures Kali, und das freigewordene Schwefelcyan vereinigt sich mit dem Wasserstoffe des zersetzten Wassers zu Schwefelcyanwasserstoff = $H^2 + C^2N^2S^2$, welcher in Verbindung mit Wasser in die Vorlage in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und stechend saurem Geruch überdestillirt. Man hat diese Säure Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure und auch durch Contraction der griechischen Namen ihrer Bestandtheile Anthrazothionsäure genannt. Sie wirkt minder giftig als die Blausäure, unterscheidet sich ausserdem von dieser letztern wesentlich in ihrem chemischen Verhalten; sie giebt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind meistentheils farblos und in Alkohol löslich. Die ausgezeichneteste Eigenschaft derselben ist, dass sie mit denselben neutralen Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe giebt, die in neutralen Flüssigkeiten so stark ist, dass selbst kleine Quantitäten dieser Säure durch diese Farbenveränderung entdeckt werden können. Sie wird sogar in Berührung mit organischen Körpern, z. B., Papier, Kork u. s. w., durch die geringen Spuren von Eisenoxyd, welche dieselben enthalten, geröthet.

KALIUM SULFURATUM.

Synonyme Kali sulfuratum Ph. Bor., Hepar Sulfuris salinum, Sulfuretum Kalii s. Potassii. *Sulfure de Potassium, Foie de Soufre à la Potasse.* Schwefelkalium, Kalischwefelleber.

§ 431. *Bereitung und Zusammensetzung.* Das Kalium ver-

bindet sich mit Schwefel in mehrfachen Verhältnissen, verschiedene Schwefelkaliumverbindungen damit bildend, welche auf verschiedene Weise, sowohl unmittelbar, als auch mittelbar sich darstellen lassen. Das schon längst unter dem Namen Hepar Sulfuris als Arzneimittel übliche Präparat, durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel gewonnen, ist keine reine Verbindung, sondern ein Gemenge aus dreifach Schwefelkalium (KS^3) mit veränderlichen Quantitäten von schwefelsaurem, schwefeligsauren, unterschwefeligsauren und kohlensaurem Kali, je nach den relativen Verhältnissen der angewandten Materialien und je nach der mehr oder weniger gesteigerten Erhitzung. Wenn das Verhältniss des Schwefels zu dem des vollkommen trocknen kohlensauren Kali's sich genau wie 58,22 zu 100 verhält und das Schmelzen bei anfangender Rothglühhitze bis zum ruhigen Fliessen der Masse unterhalten wird, so ist alle Kohlensäure entwichen und das Präparat besteht nun aus dreifachem Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, nämlich:

Kohlens. Kali.		Schwefel.		Schwefels. Kali + Dreifach-Schwefelkalium.		Kohlensäure.
$4KOCO^2$	+	$10S$	=	$(KOSO^3 + 3KS^3)$	+	$4CO^2$.

Wird die Erhitzung nur so lange unterhalten, bis das Gemenge in eine gleichförmige breiige Masse verwandelt ist, so entsteht weit weniger schwefelsaures Kali, an dessen Stelle aber unterschwefligsaures und es bleibt kohlensaures Kali unzersetzt; letzteres ist auch der Fall, wenn die Menge des angewandten kohlensauren Kalis das obige Verhältniss übersteigt und die Temperatur der schmelzenden Masse nicht über Rothglühhitze hinausgesteigert wird; im entgegengesetzten Falle wird unter Zersetzung dieses überschüssigen kohlensauren Kali's eine niedrigere Schwefelungsstufe (KS^2) gebildet. — Schmilzt man ein Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Kali nahe zu gleichen Theilen, wie es von einigen Pharmacopöen vorgeschrieben wird, so ist in dem gewonnenen Product Fünffach-Schwefelkalium (KS^5) enthalten; mehr Schwefel kann das Kalium nicht aufnehmen. Auch auf nassem Wege kann man Schwefelkalium bereiten, wenn man Schwefel mit Aetzkaliflüssigkeit digerirt, aber in diesem Falle bildet sich nebenbei stets nur unterschwefligsaures Kali. — In der preussischen Pharmacopöe sind zwei Arten von Schwefelkalium aufgenommen, nämlich:

1. *Kali sulfuratum pro usu interno.* Man nimmt dazu gereinigten Schwefel und reines, aus Weinstein bereitetes kohlensaures Kali. — Es ist ein gröbliches Pulver von gelblicher Farbe, riecht nach Schwefelwasserstoff, schmeckt ebenso und gleichzeitig laugenhaft, wird an der Luft feucht, absorbirt dabei Sauerstoff, wird weiss und erleidet eine allmälige Umwandelung in unterschwefeligsaures Kali; es muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es löst sich leicht in Wasser und nur theilweis in Weingeist. Die Auflösung besitzt Geruch, Farbe und Geschmack des Pulvers. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge, während gleichzeitig Schwefel niederfällt. Auflösungen von erdigen Salzen werden dadurch weiss, Auflösungen von Metallen aber verschiedenfarbig niedergeschlagen, je nach der Individualität des Metalles. Die in Arse-

nik-, Antimon-, Zinn- und Goldauflösungen erzeugten Niederschläge sind in einem Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöslich.

2. *Kali sulfuratum pro balneo.* Diese Schwefelleber wird unter Anwendung von aus Pottasche bereitetem kohlensauren Kali und gewöhnlichem Stangenschwefel bereitet, und enthält daher alle Verunreinigungen dieser beiden Stoffe, unter denen besonders das in allem rohen Schwefel enthaltene Arsen zu berücksichtigen ist, welches dieses Präparat von jeder innern Anwendung ausschliesst. Im Uebrigen kommt es mit dem Vorhergehenden überein, nur das beim Auflösen im Wasser immer ein geringer Rückstand zurückbleibt, und die Auflösung, so wie das Pulver selbst, einen Stich ins Grünliche hat, was vom Eisengehalt des rohen Schwefels herrührt. — Zuweilen wird auch eine mittelst kohlensauren Natrons bereitete Schwefelleber (Natrium sulfuratum, Hepar Sulfuris natrinum) verordnet, obwohl in therapeutischer Beziehung kaum ein Unterschied zwischen dieser und der Kalischwefelleber stattfinden dürfte. Die Badische Pharmacopöe lässt dieselbe aus 27 Th. trocknem kohlensauren Natron und 20 Th. Schwefelblumen bereiten, 4 Th. davon entsprechen 5 Th. von der gewöhnlichen Schwefelleber.

§ 432. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Schwefelleber leicht am äussern Ansehen, und besonders an dem beim Uebergiessen mit einer Säure sich entwickelnden Geruche. — Die gute Beschaffenheit des zur innern Anwendung bestimmten Präparats ergiebt sich:

a. aus der rein gelben Farbe;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser;

c. aus der reichlichen Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas beim Zusatze von verdünnter reiner Salzsäure zur Auflösung unter Abscheidung eines blassgelblich-weissen Niederschlages — ein mehr oder weniger schmutziggelber oder röthlich-gelber Niederschlag verräth die Anwendung von ungereinigtem rohen Schwefel.

KREOSOTUM.

Synonyme. Creosotum s. Creosota. *Créosote.* Kreosot.

§ 433. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Kreosot ist ein Produkt der trocknen Destillation organischer Körper, und das eigentliche mumificirende, die Fäulniss des Fleisches hindernde Prinzip des Rauches und des Holzessigs, daher der Name von κρέας, Fleisch, und σώζειν erhalten. Man gewinnt es besonders aus Holztheer, worin es bis zu 20 Proc. enthalten ist. In pharmaceutischen Laboratorien wird es nicht bereitet, sondern nur in chemischen Fabriken, oder solchen chemischen Werkstätten, welche sich mit der Darstellung empyreumatischer Produkte beschäftigen. Seine Bestandtheile sind in 100 Th. 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff. Es ist eine farblos, durchsichtige Flüssigkeit, wenig schwerer als Wasser, besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen, durchdringenden Geruch, höchst brennenden, ätzenden Geschmack, wirkt im unverdünnten Zustande giftig, greift die Augen schmerzhaft an, kocht bei 203°, erstarrt noch nicht bei — 27°, macht auf Papier verschwindende Fettflecke, löst sich in 80 Th. Wasser auf und ist in jedem Verhältnisse mit Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure, Ammoniak mischbar.

Es löst Jod, Phosphor und Schwefel, Harze, Alkaloide auf. Die wässerige Lösung ist neutral, fällt Auflösungen von Gummi und Eiweiss.

§ 434. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kreosot leicht am Geruche. — Die gute Beschaffenheit desselben giebt sich kund:

a. wenn beim Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser in einem engen Probircylinder nicht mehr als der achtzigste Theil verschwindet — gegentheils enthält es Wasser, wovon Kreosot $\frac{1}{10}$ aufnehmen kann, ohne trübe zu werden;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in 80 Gewichtstheilen Wasser von mittler Temperatur zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit — ein aufschwimmender öliger Rückstand verräth anderweitige fremde ölige Producte, als Eupion, Kapnomor, Picamar, welche gleichzeitig mit dem Kreosot bei der trockenen Destillation organischer Substanzen gewonnen werden.

LITHIUM.

Li = 80,375.

§ 435. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Lithium ist das metallische Radical eines seltenen Alkali's, welches von *Arfwedson* im Jahre 1818 entdeckt (S. 19) und mit dem Namen Lithion, von λίθος Stein abgeleitet, belegt wurde, weil es nur im Mineralreich gefunden wird. — Das Lithion ist das einzige bekannte Oxyd des Lithiums, und findet sich in geringer Menge in einigen Mineralien, so im Spodumen und Pelatit (Verbindungen von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali und kieselsaurem Lithion), ferner im Lepidolith oder Lithionglimmer (eine Verbindung von kieselsaurem Kali mit wechselnden Mengen von Fluorlithium). Der Lithionglimmer, welcher besonders in Mähren häufig vorkömmt, wird vorzugsweise in grosser Menge zur Darstellung von Lithiumverbindungen benutzt. Zu diesem Behufe wird das Mineral in nussgrossen Stücken in unglasurten Töpfen in einem Töpferofen einer allmälig gesteigerten Erhitzung ausgesetzt, wodurch es eine beginnende Schmelzung erleidet, und in der mit Wassergas angeschwängerten Atmosphäre Fluorwasserstoffgas ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten wird es in das feinste Pulver verwandelt, dieses in einem Bleigefässe, welches in einem Chlorcalciumbade eingesenkt ist, mit einer Mischung aus gleichviel concentrirter Schwefelsäure und Wasser zum Brei angerührt und 24 Stunden hindurch unter öfterem Umrühren mit einem mit Blei überzogenen Holzstabe bei der Siedehitze des Bades digerirt.

Die fast pulverig gewordene Masse wird hierauf in irdene Töpfe gefüllt und diese in einem Flammenofen allmälig bis zum Glühen erhitzt, bis alle überschüssige Säure ausgetrieben ist. Die rückständige Masse wird in demselben bleiernen Gefässe mit Wasser ausgezogen, die Auszüge werden zuerst mit Aetzammoniak, dann mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, das Filtrat endlich in einem blanken eisernen Kessel eingekocht und zuletzt in einer Porzellanschaale vollends eingetrocknet. Dieser Rückstand, welcher aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Lithion besteht, wird in der doppelten bis dreifachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volum höchst rectificirtem Weingeist vermischt, wodurch das Kalisalz zum grössten

Theil ausgefällt wird. Die geistige Flüssigkeit wird filtrirt, mit einer Auflösung von essigsaurem Baryt niedergeschlagen, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand im Silbertiegel geglüht, wodurch alles essigsaure Salz in kohlensaures verwandelt wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, die vermischten filtrirten Auflösungen werden verdunstet, wo dann beim Erkalten das schwerlösliche kohlensaure Lithion sich ausscheidet, das kohlensaure Kali aber in der Mutterlauge verbleibt. Durch Abwaschen mit wenigen kalten Wasser wird die anhängende Lauge entfernt. Trocknet man die Mutterlauge ein, und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, so kann man noch eine kleine Menge Lithion gewinnen, welches ungelöst zurückbleibt.

Vollkommen rein erhält man das kohlensaure Lithion, wenn man das nach der so eben beschriebenen Methode gewonnene Salz in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak ausfällt. — Aus dem kohlensauren Lithion lassen sich alle übrigen Lithionverbindungen in ähnlicher Weise darstellen, wie die entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen.

Das kohlensaure Lithion ist in mehren Mineralwässern, besonders in den böhmischen alkalischen Wässern, enthalten und dürfte gewiss keinen unwesentlichen Antheil an der Heilwirkung dieser Wässer gegen gewisse Harnsteinleiden haben. Es zeichnet sich nämlich das Lithion von den übrigen Alkalien dadurch aus, dass die Verbindung, welche es mit der Harnsäure, dem häufigsten Bestandtheil der Blasensteine, eingeht, verhältnissmässig leicht löslich ist. Ein Theil kohlensaures Lithion und ein Theil Harnsäure lösen sich nämlich in 90 Th. Wasser (*Lipowitz*), während Harnsäure für sich allein mehr denn 10,000 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Ausserdem ist auch die Verwandtschaft des Lithions zur Harnsäure so bedeutend, dass es diese aus allen ihren Verbindungen abscheidet und sich dieselbe aneignet.

§ 436. *Lithiumverbindungen.* Das Lithium geht, wie schon erwähnt, mit Sauerstoff nur eine Verbindung ein, welche sich gegen Säure wie ein Alkali verhält; das Lithiumoxyd oder Lithion bildet gleichsam ein Uebergangsglied von den eigentlichen Alkalien, von denen es sich besonders durch weit geringere Löslichkeit unterscheidet, zu den erdigen Alkalien oder alkalischen Erden, von denen es aber wieder durch die Löslichkeit seines kohlensauren Salzes unterschieden ist.

Die Lithiumsalze sind im Allgemeinen leicht löslich; sehr schwer löslich ist aber das kohlensaure Salz und ganz besonders das Doppelsalz aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion, welches sich bildet wenn die Auflösung eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Natron versetzt und das Gemenge verdampft wird. Schon während des Eindampfens trübt sich die Flüssigkeit und ist alles zur Trockne verdampft, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser das Doppelsalz ($NaO\ LiO\ P^2O^5$) zurück, welches gegen 1400 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Um aus diesem Doppelsalz das Lithion auszuscheiden, glüht man nach *Berzelius* dasselbe mit dem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, kocht die Masse mit Wasser aus, verdampft, wobei sich koh-

lensaure Kalkerde ausscheidet, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, trocknet ein und zieht mit Alkohol das Chlorlithion aus. — Durch das Löthrohr lässt sich das Lithion in den Lithionsalzen sehr gut entdecken, wenn etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindrath geschmolzen wird und man die Flamme so darauf richtet, dass die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Masse berührt; es färbt sich dann die innere Flamme schön und stark carminroth, welche Färbung beim Chlorlithium am auffallendsten ist. Ist das Lithiumsalz mit einem Kalisalz gemengt, so zeigt sich vor dem Löthrohre nur die rothe Färbung und die Gegenwart des Kali's kann dann, selbst wenn das Kali in grösserer Menge als das Lithion vorhanden ist, nicht durch das Löthrohr gefunden werden. — Ist hingegen das Lithionsalz mit einem Natronsalz gemengt, so zeigt sich, auch bei überwiegender Menge des Lithions, nur die Reaction des Natrons und die äussere Flamme wird gelb gefärbt.

MAGNESIA.

$MgO = 258,365$.

Synonyme. Oxydum magnesicum s. magnicum. *Magnésie. Oxyde de Magnium.* Magnesium- oder Magniumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde.

§ 437. *Vorkommen und Gewinnung.* Die Magnesia ist das Oxyd des zur Abtheilung der Leichtmetalle gehörenden Magnesium's (Magnium, Talcium) und macht einen Bestandtheil vieler Mineralien aus, unter denen besonders der Talk (kieselsaure Magnesia) am häufigsten vorkommt und zu der Benennung Talkerde Veranlassung gegeben hat. Asbest, Speckstein, Serpentin u. m. a. sind ebenfalls häufig vorkommende Gesteine, welche kieselsaure Magnesia als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Der Magnesit ($MgO\,CO^2$), Dolomit ($MgO\,CO^2 + CaO\,CO^2$) und die Bitterwässer (schwefelsaure Magnesia haltige Mineralwässer) sind aber die wichtigsten Materialien, welche theils unmittelbar, theils mittelbar zur Gewinnung der Magnesiapräparate benutzt werden.

Die reine Magnesia ist unter dem Namen Magnesia usta s. calcinata officinell und wird durch Glühen der sogenannten weissen Magnesia gewonnen. Zu diesem Behufe wird ein hessischer Tiegel oder auch ein ganz gewöhnlicher unglasurter Topf mit weisser Magnesia fest angefüllt, mit einem gut passenden Deckel bedeckt, und zwischen Kohlen allmälig bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, welches man so lange fortsetzt, bis eine aus der Mitte herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure, nachdem sie vorher mit etwas Wasser zu einer Milch angerührt worden, kein Aufbrausen mehr bemerken lässt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer heraus, setzt einen zweiten, welchen man bis dahin auf den ersten gestellt hatte, hinein und fährt so fort, bis die gewünschte Menge des Präparats angefertigt ist. Das Präparat, welches in mit Körkstöpseln verschliessbaren Gefässen aufbewahrt werden muss, wird gegen 45 Proc. der angewandten Magnesia betragen, das Fortgegangene ist Kohlensäure und Wasser.

§ 438. *Eigenschaften.* Die gebrannte Magnesia ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres (besondes wenn die Erhitzung nicht übermässig hoch gesteigert und lange unterhalten worden ist), geruch- und geschmackloses Pulver, nicht schmelzbar, aus 61,29 Magnesium und 38,71 Sauerstoff bestehend, und in Wasser, besonders heissem, sehr wenig löslich, erhitzt sich auch damit nicht. Säuren und saure Salze werden von ihr vollkommen neutralisirt, und Salze, welche ein organisches Alkali oder ein Schwermetall als Grundlage enthalten, werden davon zersetzt.

Die bei sehr heftigem und anhaltendem Feuer gebrannte Magnesia wird wegen der dadurch gewonnenen grössern Dichtigkeit von Säuren schwieriger aufgelöst. Zuweilen erscheint sie röthlich gefärbt; diess wird durch einen geringen Gehalt der angewandten kohlensauren Magnesia an kohlensaurem Manganoxydul, welches während des Glühens in rothes Manganoxyd übergegangen ist, veranlasst.

§ 439. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die gebrannte Magnesia als solche an der grossen Lockerheit, an der ohne Aufbrausen erfolgenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, und endlich an der fleischrothen Farbe, welche sie erhält, wenn sie, nachdem sie zuvor mit Kobaltsolution befeuchtet worden, eine Weile in der Löthrohrflamme erhitzt wird. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch die der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. durch die ohne alles Aufbrausen erfolgende vollständige Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, und

c. durch das Ausbleiben jeder Trübung beim Neutralisiren der mit Säuren übersättigten Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak und nachherigen Zusatze von Schwefelammonium. Entsteht irgend eine Trübung, welche durch zugesetzte Salmiakauflösung nicht verschwindet, so ist die Bittererde mit fremden Substanzen verunreinigt.

§ 440. *Magnesiaverbindungen.* Die Magnesia ist eine starke Base und verbindet sich mit den Sauerstoffsäuren zu Salzen, die in Wasser entweder löslich oder unlöslich ist, die ersteren besitzen einen eigenen, unangenehmen bittern Geschmak, lassen Lakmuspapier unverändert, werden von doppeltkohlensauren Alkalien gar nicht, von einfach kohlensauren und von Aetzammoniak nur unvollständig gefällt, von kaustischen fixen Alkalien vollständig zerlegt. Ausserdem werden die in Wasser löslichen Talkerdsalze noch durch alle Salze zerlegt, mit deren Säure die Talkerde eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, und zwar gehören dahin die Phosphorsäure, die Säuren des Arseniks, die Weinstein-, Oxal- und Citronsäure. Die Niederschläge sind in freier Säure leicht löslich.

Enthält die Auflösung eines Bittererdsalzes eine erhebliche Menge irgend eines Ammoniaksalzes, z. B. Salmiak, so bringt oxalsaures und kohlensaures Alkali keine Trübung darin hervor (Unterschied von Kalk). Wird aber die mit einem kohlensauren Alkali versetzte salmiakhaltige Bittererdelösung gekocht, so wird das Ammoniaksalz zerlegt und in Folge dessen Talkerde niedergeschlagen. Der Niederschlag, gleichviel, ob er sogleich oder erst nach dem Aufkochen entstanden ist, wird nicht aufgelöst weder durch überschüssiges kaustisches, noch durch über-

schüssiges kohlensaures Kali, wohl aber durch Zusatz von aufgelöstem Salmiak (Unterschied von der Thonerde). Die alkalische salmiakhaltige Lösung wird durch Schwefelammonium nicht verändert (Unterschied von Zinkoxyd), durch Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak aber sogleich wieder niedergeschlagen. Der Niederschlag ist basisch-phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ($N^2H^8O\ 2\ MgO + P^2O^5 + 6\ H^2O$) und seine Entstehung, welche in allen Fällen stattfindet, wo eine ammoniakalische Talkerdlösung mit einem phosphorsauren Alkali zusammengebracht wird, ist für die Magnesia charakteristisch. (Vgl. Th. II. Abschnitt Reagentien: phosphorsaures Ammoniak.)

Die in Wasser unlöslichen Bittererdsalze werden durch freie Säure gelöst; durch anhaltendes Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzt, die Säure geht an das Alkali und die Talkerde bleibt bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser zurük. — Befeuchtet man reine Talkerde oder ein farbloses Talkerdsalz, gleichviel löslich oder unlöslich, mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobalt und erhitzt die Probe durch die Löthrohrflamme stark, so bekommt sie eine blassrothe Farbe; diese Erscheinung ist für die Magnesia ebenfalls charakteristisch.

MAGNESIA HYDRICO-CARBONICA.

Synonyme. Magnesia alba s. carbonica Ph., Hydrato-carbonas magnesicus, Carbonas magnesicus hydratus cum Hydrate magnesiae. *Magnésie blanche* ou *carbonatée*, *Sous-carbonate hydraté de Magnesie.* Weisse Magnesia, gewässerte kohlensaure Magnesia.

§ 441. *Bildung und Eigenschaften.* Man gewinnt in chemischen Fabriken dieses Präparat durch Präcipitation einer siedend heissen Lösung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Kali oder Natron, wobei das Alkali sich der Schwefelsäure bemächtigt und die Kohlensäure zum Theil an die Magnesia übergeht, zum Theil aber auch gasförmig entweicht. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali als Fällungsmittel muss die Bittersalzlösung wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden schwefelsauren Kalis, sehr verdünnt angewandt werden, ein Ueberschuss desselben ist aber ohne Nachtheil; wird kohlensaures Natron angewandt, so muss das Bittersalz vorwaltend bleiben (am besten wendet man gleiche Theile von beiden Salzen im krystallisirten Zustande an), weil sonst der Niederschlag kohlensaures Natron enthält, welches sich durch Aussüssen nicht entfernen lässt. Der gebildete Magnesianiederschlag ist übrigens in seiner Zusammensetzung nicht constant; es besteht derselbe jedenfalls aus wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, aber der Gehalt an ersterer ist verschieden, je nach der Dauer der Erhitzung und der Verdünnung der Flüssigkeit, woraus das Präparat sich abgesondert hat, indem durch anhaltendes Kochen Kohlensäure ausgetrieben, durch vieles Wasser aber kohlensaure Magnesia in einem grösseren Verhältnisse als Magnesiahydrat aufgelöst wird. Gleichzeitig nimmt das Produkt aber auch an Dichtigkeit zu.

Nach *Berzelius* hat die schwere Magnesia alba die Formel 3 MgO

$CO^2H^2O + MgO\ H^2O$, wonach sie in 100 Theilen 44,75 Magnesia, 35,77 Kohlensäure und 19,48 Kohlensäure enthält. *Laake* fand in der nach Vorschrift der preussischen Pharmacopöe bereiteten in 2 Versuchen 41,25 und 40,3 Magnesia, 35,55 und 35,50 Kohlensäure 23,20 und 24,20 Wasser.

Die officinelle kohlensaure Magnesia ist ein vollkommen weisses, lockeres, leicht zerreibliches, geruch- und geschmackloses Pulver, oder auch parallelepipedische Stücke, in Wasser, besonders heissem, schwer löslich, in Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen leicht löslich, mit Weinstein- und Citronsäure (Citronensaft) nur bei überschüssiger Säure eine klare Flüssigkeit liefernd, verliert schon bei gelindem Glühen Wasser und Kohlensäure. — Mit den Namen Magnesia Salis amari, M. Nitri, M. Muriae bezeichnete man ehemals Magnesia, welche durch Fällung der Bittersalz-, Salpeter- und Kochsalzmutterlaugen gewonnen worden, und stets mehr oder weniger mit Kalk und Natron verunreinigt war.

§ 442. *Erkennung und Prüfung.* Die Merkmale zur Erkennung der weissen Magnesia sind dieselben, wie bei der gebrannten (§ 439.), nur dass die Auflösung in Säuren unter Aufbrausen stattfindet. — Die Kennzeichen der Güte sind:

a. Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. Unveränderlichkeit der klar filtrirten Abkochung bei Zusatz von Bleizuckerlösung — irgend eine Trübung verräth, dass das Präparat viel zu unzureichend ausgewaschen*) worden;

c. vollständige Auflöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu einer wasserhellen, farblosen Flüssigkeit, welche, nachdem sie zuvor mit gleichviel von einer concentrirten Salmiakauflösung vermischt und dann mit Aetzammoniak neutralisirt worden, durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Schwefelammonium keine Veränderung erleidet. — Ein in Schwefelsäure unlöslicher Rückstand verräth Kalk oder Kieselerde; eine weisse Trübung beim Neutralisiren mit Ammoniak verräth Thonerde; eine Trübung durch Schwefelwasserstoffwasser oder Hydrothionammoniak giebt metallische Verunreinigungen zu erkennen.

MAGNESIA SULFURICA.

$MgO\ SO^3 + 7\ H^2O = 1546,87.$

Synonyme. Sulfas magnesicus, Magnesium oxydato-sulfuricum, Sal amarum s. anglicum. *Sulfate de Magnésie, Sel cathartique amèr* ou *d'Epsom.* Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, englisches Salz.

§ 443. *Gewinnung und Eigenschaften.* Die schwefelsaure Magnesia findet sich in vielen Mineralwässern, den sogenannten Bitterwässern, z. B. in denen von Sedlitz, Saidschütz und Püllna in Böhmen und von Epsom in England, und man stellte sie in früherer Zeit vorzüglich durch Verdampfung derselben dar; daher die Namen Sedlitzer Salz, Englischsalz u. s. w. Jetzt gewinnt man das meiste Bittersalz direct durch Zerlegung der natürlich vorkommenden und an manchen

*) Ungetrübtbleiben des Filtrats durch Baryt- und Silberlösung ist nicht wohl möglich, da der Niederschlag vorschriftsmässig mit gemeinem Wasser ausgesüsst werden kann.

Orten, z. B. in Schlesien, sehr häufig vorhandenen kohlensauren Magnesia (Magnesit der Mineralogen) mittelst Schwefelsäure. In den pharmaceutischen Laboratorien wird das Bittersalz des Handels, wenn es nicht hinreichend rein ist, durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der heissen Auflösung krystallisirt es bei ruhigem Erkalten in grossen vierseitigen rechtwinkligen Säulen; ist die Auflösung aber sehr concentrirt, oder wird sie während des Erkaltens gerührt, so bildet es kleine nadelförmige Krystalle, von welcher Art das in den Officinen vorkommende Bittersalz ist.

Die krystallisirte schwefelsaure Magnesia ist farb- und geruchlos, bleibt an der Luft trocken, verwittert schwierig, besitzt einen unangenehmen bitteren, kühlendsalzigen Geschmack, ist in starkem Weingeist unlöslich, löst sich aber in 3 Theilen Wasser von mittler Temperatur; eine bei + 15° R. gesättigte Auflösung enthält 55½ Procent krystallisirtes Salz, und besitzt ein spec. Gewicht = 1,293; es besteht in 100 Theilen aus 16,72 Magnesia, 32,49 Schwefelsäure und 50,89 Wasser. Von diesem ist ⅐ Halbhydratwasser, und kann durch eine äquivalente Menge von Salzen vertreten werden, wodurch viele Doppelsalze entstehen, deren einzelne Bestandtheile, obwohl in vielen Fällen von sehr abweichender Löslichkeit, durch Krystallisation nicht von einander geschieden werden können, so z. B. das schwefelsaure Bittererdekali $= MgOSO^3 + KOSO^3 + 6H^2O$, welches entsteht, wenn schwefelsaures Kali und schwefelsaure Magnesia zusammen aufgelöst, und die Auflösung zur Krystallisation verdunstet wird. Lässt man eine gesättigte Bittersalzlösung an einem warmen Orte krystallisiren, so haben die Krystalle eine verschiedene Form und enthalten nur 6 MG. Wasser. Setzt man die gesättigte Lösung einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes aus, so erhält man bei kleineren Mengen emailartige, bei grösseren, durchsichtige Krystalle, $MOSO^3 12H^2O$, welche schon etwas über 0° einen Theil Wasser abgeben. — Die Lösung des Bittersalzes ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, und erleidet alle den Bittererdsalzen (§ 440) und den schwefelsauren Salzen (§ 71) im Allgemeinen eigenthümlichen Zerlegungen.

§ 444. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Bittersalz theils am äussern Ansehen, theils an der blassrothen Farbe, welche es in der Löthrohrflamme annimmt, nachdem es zuvor mit Kobaltsolution befeuchtet worden. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. aus der vollkommenen Auflöslichkeit in 2 Theilen heissem Wasser zu einer wasserklaren neutralen Flüssigkeit, welche sich mit Schwefelwasserstoffwasser vermischen lässt, ohne irgend eine Trübung zu erleiden;

c. wenn, nachdem gleiche Theile vom fraglichen Präparate und von reinem kohlensaurem Baryt mit destillirtem Wasser innig zusammengerieben, die Flüssigkeit sodann abfiltrirt worden: das Filtrat verdünnte Bittersalzlösung ungetrübt lässt — eine weisse Trübung verräth einen Gehalt an schwefelsaurem Natron oder Kali, insofern nämlich die Flüssigkeit nun kohlensaures Alkali enthält.

MANGANUM.

Mn = 345,89.

Synonyme. Magnesium. *Manganèse.* Mangan, Braunsteinmetall.

§ 445. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Manganmetall wurde zuerst von *Gahn* aus dem Graubraunsteinerz isolirt dargestellt; dieses Erz hiess aber damals allgemein Magnesia nigra, in Folge einer früheren Verwechselung desselben mit dem Magneteisenstein, daher der Name Magnium, Magnesium und endlich Mangan. Es gehört zu den leicht oxydablen, schwer reducirbaren Schwermetallen und wird im Mineralreich ziemlich häufig, aber stets nur in Verbindung mit Sauerstoff, sehr selten in Verbindung mit Schwefel (Manganglanz) angetroffen; oxydirtes Mangan fehlt in keinem Ackerboden, daher man auch Spuren desselben in der Thier- und Pflanzenasche antrifft. Das am häufigsten vorkommende Manganerz ist der Braunstein oder Graubraunsteinerz (vgl. § 449), welcher im reinen Zustande Pyrolusit genannt wird und Manganhyperoxyd (MnO^2) ist; der Braunit ist Manganoxyd (Mn^2O^3), der Manganit Manganoxydhydrat ($Mn^2O^3 + H^2O$), der Hausmannit Manganoxyd-oxydul ($Mn^2O^3 + MnO$), der Manganspath ist kohlensaures Manganoxydul ($MnO\,CO^2$), der Mangankiesel ist kieselsaures Manganoxydul, u. s. w.

Das Manganmetall hat eine graue Farbe, lässt sich etwas feilen, aber auch zu Pulver zerreiben, es hat einen feinkörnigen Bruch und ein spec. Gew. = 8,0. Bei — 20° wird es vom Magnet angezogen, darüber jedoch nichts. Der Luft ausgesetzt, oder mit Wasser in Berührung oxydirt es sich rasch, daher es in gut verschlossenen Glasröhren aufbewahrt werden muss.

§ 446. *Manganverbindungen.* Das Manganmetall geht mit Sauerstoff nicht weniger als 5 bestimmte Verbindungen ein, welche den Verhältnissen MnO, Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3 und Mn^2O^7 entsprechen, die beiden ersteren, das Manganoxydul und Manganoxyd, haben basische Eigenschaften, das dritte, das Manganhyperoxyd, ist neutral, die beiden letzteren, die Mangansäure und Uebermangansäure, haben, wie schon der Name andeutet, die Eigenschaften von Säuren.

Das Manganoxydul ist eine kräftige Base und neutralisirt die Säuren vollständig; das Oxyd dagegen ist eine sehr schwache Base, deren Verbindungen mit Säuren sehr leicht in Manganoxydullösung und Sauerstoff zerfallen. Die Manganoxydulsalze (Sales manganosi) sind weiss, gewöhnlich mit einem Stich ins Rosenrothe, sie sind theils in Wasser löslich, theils nicht. Die ersteren bilden im Allgemeinen farblose oder blassrosenrothgefärbte Auflösungen, haben einen bitteren zusammenziehenden Geschmack, werden durch Schwefelwasserstoff und Galläpfelaufguss weder aus neutralen noch sauren Auflösungen gefällt, durch geschwefelte Alkalien (z. B. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium) hellfleischroth, durch reine und kohlensaure Alkalien weisslich niedergeschlagen. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst in keinem Falle den Niederschlag wieder auf, dagegen verhindert Chlorammonium (Salmiak) die Fällung durch Ammoniak gänzlich, die durch Kali theilweise. Die alkalische manganhaltige Flüssigkeit wird aber

beim Zutritte der Luft von der Oberfläche aus braun und setzt unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd ab. Diese höhere Oxydation erfolgt auch beim weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, welchen Aetzkali und Aetzammoniak in Manganoxydullösungen verursachen; setzt man zu einem solchen gebräunten Niederschlage Salmiaklösung zu, so wird nur das noch nicht höhere oxydirte Oxydul aufgelöst, während das gebildete schwarzbraune Oxyd unaufgelöst zurückbleibt. Ausserdem werden die Manganoxydulsalze, wenn ihre Auflösungen nicht allzuverdünnt sind, durch alle Salze niedergeschlagen, mit deren Säuren das Manganoxydul eine in neutraler Flüssigkeit unlösliche oder schwerlösliche Verbindung eingeht, so durch phosphorsaure, arsenig- und arsensaure, citron-, weinstein- und oxalsaure Salze. Die Niederschläge sind Verbindungen von Manganoxydul mit den respectiven Säuren; in überschüssiger Säure, besonders Salzsäure, sind sie sämmtlich löslich. In diesen Auflösungen erkennt man die Gegenwart des Manganoxyduls, wenn man die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt hat, vorzüglich durch Schwefelammonium, wodurch der bei der Neutralisation gewöhnlich erzeugte weisse Niederschlag die characteristisch gelblich-fleischrothe Farbe von Schwefelmangan annimmt. — Mit den Haloiden verbindet sich das Mangan zu Haloidsalzen, welche in ihrer Zusammensetzung dem Oxydul und in ihrem Verhalten den löslichen Oxydulsalzen entsprechen.

Am besten erkennt man das Mangan, in jedem Verbindungszustande vor dem Löthrohre. Schmilzt man nämlich auf dem Oehre des Platindraths eine Perle von Soda, bringt dann auf diese ein Minimum von dem zu prüfenden Körper und bläst mit der äusseren Flamme darauf: so erscheint bei Anwesenheit von Mangan die Perle nach dem Abkühlen schön grün gefärbt. In der innern Flamme verschwindet die grüne Farbe, erscheint aber in der äussern wieder; die grüne Farbe wird durch die Bildung von mangansaurem Natron bedingt, dessen Säure in der inneren Flamme wieder zu Oxydul reducirt wird.

MANGANUM CHLORATUM.

$Mn\,Cl^2 + 4\,H^2O = 1238{,}457.$

Synonyme. Chloretum manganosum c. aqua, Manganum muriaticum oxydulatum, Manganum salitum, Murias manganosus. *Chlorure ou Muriate de Manganèse.* Manganchlorür, salzsaures Manganoxydul.

§ 447. *Bereitung und Eigenschaften. a.* Ein Gemenge aus gleichen Theilen höchst feingepulvertem krystallisirten Braunstein und Salmiak wird in einem irdenen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt und dabei so lange erhalten, als noch ammoniakalische Dämpfe entweichen. Die rückständige Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die klare blassröthlich-gefärbte Flüssigkeit zur Krystallisation oder zur Trockne verdunstet. — Bei diesem Prozesse wird das oxydirte Mangan durch den Wasserstoff eines Theils des Ammoniaks desoxydirt, wobei ein Gemenge von Stickgas, Ammoniakgas und Wasserdampf entweicht und das Chlor bleibt mit dem Mangan zu Manganchlorür verbunden zurück. Der Braunstein muss höchst fein gepulvert angewandt werden, damit

die Berührungspunkte soviel wie möglich vervielfältigt werden und möglichst wenig Salmiak unzersetzt entweiche. Die Anwendung von krystallisirtem Braunstein ist nothwendig, damit das Präparat nicht etwa mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, von den erdigen Einmengungen des dichten Erzes herrührend, verunreinigt werde.

b. Wenn das Präparat nicht zum arzneilichen, sondern zum technischen Gebrauche bestimmt ist, so kann man es auch aus der bei der Bereitung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure gewonnenen unreinen salzsauren Manganlösung darstellen, indem man diese in einer Porcellanschaale zur Trockne verdunstet, den Salzrückstand zu Pulver zerreibt, dieses dann mit $\frac{1}{4}$ feingepulvertem Braunstein mischt und das Gemenge in einem irdenen Tiegel heftig glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und mit der Lösung wie im Vorhergehenden verfahren. Anstatt die rohe Manganlösung, wie oben angedeutet, auf trocknem Wege zu behandeln, kann man auch so verfahren, dass man $\frac{1}{4}$ davon mit kohlensaurem Natron fällt, den ausgesüssten Niederschlag dann der übrigen Flüssigkeit zusetzt und damit digerirt, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium rein fleischfarben gefällt wird, worauf man filtrirt und verdunstet. Bei diesem Prozesse wird das anwesende Eisenchlorid durch das kohlensaure Manganoxydul unter Entwickelung von Kohlensäure, Fällung von Eisenoxyd und Bildung von Manganchlorür zersetzt. Natürlicherweise ist es nothwendig, dass die rohe Manganlösung nicht zu viel freie Säure enthalte, in welchem Falle sie vorher mit einem Ueberschuss von Braunstein erhitzt werden muss, bis kein Chlor mehr entweicht.

Das Manganchlorür krystallisirt aus der langsam verdunsteten Lösung in Gestalt von dicken, länglichen, 4seitigen Tafeln von blassrother Farbe, welche nahe 37 Proc. Krystallwasser enthalten; eingedampft erscheint es als ein blassrosenrothes Salzpulver mit nur 12—15 Proc. Wasser. Die geschmolzene Verbindung besitzt ein krystallinisches, blättriges Gefüge, ist nicht flüchtig, wasserfrei und enthält in 100 Theilen 43,87 Mangan und 56,13 Chlor. Es ist in Wasser leicht löslich, auch in Weingeist. Die wässrige Lösung verhält sich, wie in § 446 von den Mangansalzen im Allgemeinen angegeben ist.

§. 448. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salzsaure Manganoxydul als solches an dem blassröthlichen Niederschlage, welchen Schwefelammonium in der wässerigen Lösung verursacht, und an der Entwickelung von Salzsäuredämpfen beim Uebergiessen und Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Probircylinder. — Die gute Beschaffenheit des Präparats, so wie jedes andern Mangansalzes, ergiebt sich:

a. durch das Ausbleiben jeder Trübung beim Vermischen der klaren wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, und die bei nachherigem Zusatze von Aetzammoniak erfolgende blassfleischrothe Fällung;

b. durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen der klaren wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und ebenso auch beim Zusatze von etwas oxalsaurem Ammoniak, nachdem sie jedoch bei letzterer Prüfung vorher mit gleichviel Salmiaklösung versetzt worden. — Ein Niederschlag durch Schwefelsäure würde Baryt, durch oxalsaures Ammoniak aber Kalk zu erkennen geben;

c. durch vollständige Ausfällung der wässerigen Lösung durch Schwefewasser-

stoffammoniak, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak keine Trübung erleidet; gegenfalls ist Talkerde vorhanden. Falls nämlich die vorhergegangene Probe die Abwesenheit von Baryt und Kalk zu erkennen gegeben hat.

MANGANUM OXYDATUM NATIVUM.

Synonyme. Hyperoxydum Mangani nativum, Magnesia nigra s. Vitriariorum, Lapis spurius. *Peroxyde de Manganèse natif.* Braunstein, natürliches Manganhyperoxyd.

§ 449. *Vorkommen und Eigenschaften.* Man bezeichnet gewöhnlich mit dem Namen Braunstein oder Braunsteinerz diejenigen Manganmineralien, welche beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure aus diesem Chlor entwickeln und ausserdem eine schwarze oder braunschwarze Farbe besitzen. Diese beiden Eigenschaften werden aber mehr oder weniger von den verschiedenen Braunsteinerzen getheilt, welche man im Mineralsystem mit den Namen Hartbraunsteinerz (Braunit), Glanzbraunsteinerz (Manganit), Schwarzbraunsteinerz (Hausmannit) und Grau- oder Weichbraunsteinerz (Pyrolusit) unterscheidet, deren Zusammensetzung aber bezüglich des Sauerstoffgehalts sehr verschieden ist.

Das sauerstoffreichste, daher auch das werthvollste Braunsteinerz, da der Werth des Braunsteins für die Technik in directem Verhältnisse zu seinem Sauerstoffgehalte steht, ist das Weichmanganerz oder Pyrolusit, denn es ist dieses Manganhyperoxyd (MnO^2 = 543,887), dessen Sauerstoffgehalt 36,64 Proc. beträgt, wovon 12 Proc. in starker Rothglühhitze und 18 Proc. beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweichen. Durch Glühen wird es nämlich zu Manganoxyd-oxydul ($3MnO^2$ geben $MnO\ Mn^2O^3$ und 2O), durch Schwefelsäure aber zu Manganoxydul ($MnO^2 + SO^3$ geben $MnO\ SO^3 + O$) reducirt. — Es kommt in grosser Menge natürlich vor, theils krystallisirt in rhombischen Prismen, theils, und zwar am häufigsten, derb in stengeligen, strahligen und faserig-büschelförmigen Massen, endlich dicht, verunreinigt mit verschiedenen Substanzen wie mit Eisenoxyd, Kieselerde, Schwerspath und Kalkspath. Der krystallisirte und krystallinische besitzt Metallglanz, ein spec. Gew. = 4,6 bis 4,9, giebt beim Erhitzen in der Glasröhre kein Wasser, beim Zerreiben ein grauschwarzes, graphitfarbenes Pulver und auf unglasurtem Porzellan einen ebenso gefärbten Strich. Es entwickelt aus der Chlorwasserstoffsäure eine der Hälfte seines Sauerstoffgehalts entsprechende Menge Chlor also 18,32 × 4,426.

Das Hartbraunsteinerz oder Braunit ist Manganoxyd (Mn^2O^3 = 991,774), enthält 30,20 Proc. Sauerstoff, wovon in starker Glühhitze 3½ Procent, beim Erhitzen mit Schwefelsäure 10,7 Proc. entweichen; es kommt krystallinisch und auch derb vor, besitzt ein spec. Gew = 4,818, unvollkommenen Metallglanz, dunkel bräunlich oder graulich schwarze Farbe, bräunlich schwarzen Strich und giebt ein ähnliches Pulver, ist nicht selten kupfer- und kohlehaltig, wodurch die Sauerstoffausbeute beim Glühen fast auf nichts reducirt wird, giebt beim Erhitzen in der Glasröhre kein Wasser. 100 Theile entwickeln aus Salzsäure nur 10,7 × 4,426 Chlor, wofern es nämlich im Uebrigen frei ist von allen fremden Einmengungen, was indess selten der Fall ist, wie denn überhaupt das Hartmanganerz nicht so häufig und selbstständig in grossen Massen angetroffen wird, als das vorhergehende Erz, sondern mehr nur nesterweise. — Zum Hartmanganerz wird

auch zuweilen der sogenannte Schwarzeisenstein oder Psilomelan gerechnet, ein mehrentheils Alkali- (gewöhnlich Baryt-) haltiges Manganoxyd.

Das Glanzbraunsteinerz (Manganit) ist Manganoxydhydrat ($Mn^2O^3 + H^2O$); es ist dem Vorhergehenden im Aeusseren ähnlich, aber minder hart, von geringerem spec. Gew. (4,3 — 4,4), aber dunkelerer Farbe, das grobe Pulver ist fast schwarz, das feine aber deutlich röthlich-braun, giebt beim Erhitzen in der Glasröhre Wasser ab. Es kommt weit häufiger vor, als das Hartmanganerz, sowohl krystallisirt, als auch derb in stengeligen und körnigen Massen, es ist ein selten fehlender Begleiter des Weichmanganerz, zuweilen wohl auch chemisch damit verbunden (Warvicit) und vermindert natürlich, wenn es der käuflichen Waare beigemengt ist, deren Nutzbarkeit bedeutend, da es noch weniger Sauerstoff abgiebt als das vorhergehende.

Das Schwarzbraunsteinerz oder Hausmannit ist Manganoxydul-oxyd ($MnO + Mn^2O^3$) und enthält 27,52 Proc. Sauerstoff, wovon sich durch blosses Erhitzen kein Antheil austreiben lässt, durch Schwefelsäure giebt es 6,93 Proc. ab. Es kommt krystallisirt, derb und auch in körnigen Massen vor, besitzt ein spec. Gew. = 4,72 und giebt ein kastanienbraunes Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre aber kein Wasser.

Ein bisher noch nicht genanntes Braunsteinerz ist das Wad, welches nierenförmig, traubig, getropft, in Stauden- und baumförmigen Gestalten, in schaumartigen Ueberzügen u. s. w. gefunden wird, als ein Zersetzungsprodukt anderer Manganerze zu betrachten ist, und nicht selten bedeutende Einmengungen von kupfer-, blei- und eisenoxydhaltigen Gesteinen enthält.

Der Braunstein wird zwar am häufigsten zur Gewinnung von Sauerstoff und Chlor benutzt, zuweilen wird es aber doch auch zur unmittelbaren therapeutischen Anwendung verordnet, sowohl innerlich, als auch äusserlich mit Fett zur Salbe gemischt. Zu solcher Anwendung darf aber jedenfalls nur das krystallisirte oder krystallinische Weichmanganerz d. h. das reine Hyperoxyd benutzt werden, dessen äussere Eigenschaften im Vorhergehenden bereits genannt sind. — Erhitzt man in einem Tiegel ein Gemeng aus gleichen Theilen kaustischen Kalis und Manganhyperoxyds, so verwandelt sich letzteres durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, oder bei Ausschluss der letztern, durch theilweise Desoxydation eines Theils des Hyperoxyds in Mangansäure (MnO^3), welche mit dem Kali verbunden bleibt. Mit Wasser giebt die geglühte Masse eine dunkelgrüne Auflösung, woraus beim Verdunsten im luftverdünnten Raume das mangansaure Kali ($KOMnO^3$) in dunkelgrünen Krystallen anschiesst, welche mit dem einfach-schwefelsauren Kali isomorph sind. Werden die grünen Krystalle in Wasser gelöst, so verändert sich die Farbe schnell in tief violettroth und es lagert sich ein braunes Pulver ab. Die rothe Auflösung enthält nun freies Kali und übermangansaures Kali, das braune Pulver ist Manganhyperoxydkali. Das übermangansaure Kali ($KOMn^2O^7$) ist mit dem überchlorsauren Kali isomorph. Dieselbe Zerlegung findet statt, wenn die grüne Auflösung des Glührückstandes dem Zutritte der Luft ausgesetzt bleibt, so dass sie Kohlensäure daraus aufnehmen kann; sobald der Ueberschuss des Alkalis gesättigt ist, wird die Auflösung roth, indem sich gleichzeitig ein Niederschlag bildet. Allmählig entfärbt sich die rothe Auflösung, indem Sauerstoff gasförmig entweicht und Manganhyperoxydkali niederfällt. Wegen dieses verschiedenen Farbenwechsels ist in früheren

Zeiten die geglühte Masse mineralisches Chamäleon genannt worden. Den dabei stattfindenden Vorgang hat zuerst *Mitscherlich* richtig kennen gelehrt.

§ 450. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Braunstein als solchen am äusseren Ansehen, an den sich entwickelnden Chlordämpfen beim Uebergiessen mit Salzsäure und endlich an seinem Verhalten mit Soda vor dem Löthrohre — die geringste Spur desselben ertheilt der Sodaperle in der äusseren Flamme eine bläulich-grüne Farbe, welche in der innern Flamme wieder verschwindet. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften (Farbe, Glanz, Schwere, Struktur, Strich) mit der obigen Angabe;

b. aus dem Nichtbeschlagen der Kohle beim Erhitzen vor dem Löthrohre — ein weisser Beschlag verräth Schwefelantimon, ein braungelber Schwefelblei;

c. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Salzsäure unter Entwickelung von Chlorgas.

Die Prüfung des Braunsteins, seinen Sauerstoff betreffend, vgl. Th. II. Abschnitt: Chlorometrie.

MANGANUM OXYDULATO-SULFURICUM.

$MnO\,SO^3 = 947{,}05.$

Synonyme. Manganum sulfuricum s. vitriolatum, Sulfas manganosus. *Sulfate de Manganèse.* Schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol.

§ 451. *Bereitung und Eigenschaften.* Wenn man den flüssigen Rückstand von der Chlorgewinnung mittelst Braunstein, Schwefelsäure und Salzsäure verdunstet, die trockene Salzmasse glüht und dann mit Wasser auszieht, so nimmt dieses schwefelsaure Manganoxydul daraus auf. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man 2 Theile höchst fein gepulverten Braunstein mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure anrührt, das Gemenge glüht und den Glührückstand mit Wasser behandelt. Die Auflösung wird bei einer Temperatur zwischen + 7 und + 20° C. verdunstet, wo sich dann grosse durchsichtige, farblose oder auch blassrosenrothe Krystalle bilden, welche in 100 Theilen 29,54 Manganoxydul, 33,20 Schwefelsäure und 37,26 (= 5 MG.) Wasser enthalten, und in Wasser sehr leicht löslich sind. Unterhalb + 6°C. entstehen Krystalle, welche 7 MG., oberhalb + 20° solche, die 4 MG. Wasser enthalten; letzteres ist das gewöhnlich vorkommende. In Weingeist unter 0,85 ist es unlöslich; 1000 Theile Weingeist von 0,872 lösen 6 Theile, und 1000 Theile von 0,905 lösen 11 Theile davon auf (*Anthon*); die wässrige Lösung giebt durch Vermischen mit phosphorsaurem Natron einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul (Manganum phosphoricum s. Phosphas manganosus) und mit kohlensaurem Natron einen weissen, mit der Zeit einen bräunlichen Schein annehmenden Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul (Manganum carbonicum s. Carbonas manganosus). Letzteres löst sich unter Verlust von Kohlensäure in concentrirten Essig und die Auflösung setzt beim Verdunsten blass-amethystrothe, tafelförmige Krystalle von essigsaurem Manganoxydul (Manganum aceticum, Acetas manganosus) ab, welche an der Luft unveränderlich sind, sich in 3½ Theile kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen.

§ 452. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Mangan als solches an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Schwefelammonium und Chlorbaryum — das erstere Reagens bewirkt einen blass-röthlichen, das letztere eiweissen Niederschlag. Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus dem Nichtgetrübtwerden durch Schwefelwasserstoffwasser, dem rein röthlich-weissen Niederschlage durch Schwefelammonium und dem Ungetrübtbleiben der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak, gegenfalls enthält es schwefelsaure Magnesia.

MIXTURA SULFURICO-ACIDA.

Synonyme. Elixir acidum Halleri, Acidum sulfuricum alcoholisatum, Aqua Rabelii, Guttae acidae tonicae, Elixir antipodagricum s. antinephriticum. *Acide sulfurique alcoolisé*, *Eau de Rabel*. *Haller's* Säure, oder saures Elixir.

§ 453. *Bildung und Eigenschaften.* Dieses Präparat wird nach Vorschrift der preussischen Pharmacopöe durch Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit der dreifachen Menge höchst rectificirtem Weingeist bereitet; die ursprüngliche Vorschrift verordnete gleiche Theile von beiden. Es darf jedoch nicht als ein einfaches Gemisch der eben genannten Stoffe betrachtet werden, sondern als ein Gemisch, worin die Acidität eines Theils der angewandten Säure eine partielle Neutralisation erlitten hat, wie schon daraus erhellt, dass eine ähnliche Mischung, wozu anstatt des Weingeistes Wasser genommen worden, einen bei weitem intensivern sauren Geschmack besitzt. Der Alkohol verhält sich nämlich in Bezug auf seine procentische Zusammensetzung, genau wie Aethyloxydhydrat ($C^4H^{10}O + H^2O$), ohne doch wirklich solches zu sein (§ 534); kommt aber concentrirte Schwefelsäure damit in Berührung, so veranlasst die basische Anforderung der letzteren eine dem entsprechende elementare Umsetzung, und es theilt sich die Schwefelsäure in die unter ihrem Einflusse gebildeten Umsetzungsprodukte. Es entsteht höher-gewässerte Schwefelsäure und saures schwefelsaures Aethyloxyd, eine Verbindung, welche im isolirten Zustande wegen ihrer Eigenschaft, mit basischen Körpern eigenthümliche Salze zu erzeugen, Weinschwefelsäure (Acidum oinothionicum) oder auch Aetherschwefelsäure genannt wird, und worin die ursprüngliche Acidität der Schwefelsäure zur Hälfte neutralisirt ist.

Die Mixtura sulfurico-acida ist sonach ein Gemisch aus gewässerter Schwefelsäure, Weinschwefelsäure und unverändertem Alkohol in abweichenden relativen Verhältnissen, je nachdem bei der Vermischung die Erwärmung mehr oder minder vermieden worden ist, und je nach der Dauer der Aufbewahrung; sie stellt eine farblose oder wenig bräunlich-gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm-geistigen Geruche und sehr saurem Geschmacke dar, entwickelt beim Erhitzen Aether (§ 183), neutralisirt die freien und kohlensauren Alkalien und verhält sich überhaupt, vermöge ihres Gehaltes an unveränderter Schwefelsäure, gegen anderweitige Salze wie verdünnte Schwefelsäure. Der Gehalt an Aetherschwefelsäure lässt sich nachweisen, indem man das Präparat mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit abfiltrirt, und das klare Filtrat verdunstet-

man erhält einen salzigen Rückstand, welcher aether-schwefelsaurer Baryt ist, und woraus sich durch Schwefelsäure die Aetherschwefelsäure isoliren lässt.

§ 454. *Erkennung.* Man erkennt die Mixtura sulfurico-acida an dem ätherischen Geruche, welcher sich beim Erwärmen in einem kleinen Probircylinder daraus entwickelt, und gleichzeitig an der schwarzen Farbe, welche sie dabei annimmt, wenn vorher ein Körnchen Zucker zugesetzt worden. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Angabe.

§ 455. *a.* Die *Aetherschwefelsäure* (Aethionsäure) kann auch direct dargestellt werden durch Einleiten von Aetherdampf in höchst concentrirte Schwefelsäure, so lange davon noch aufgenommen wird. Wird diese Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein Antheil unverbundenen Aethers ab, ein anderer bleibt als Aethyloxyd in Verbindung mit Schwefelsäure. Versucht man, die Aetherschwefelsäure durch Verdunsten möglichst zu entwässern, so erleidet sie bei einem gewissen Grade der Concentration eine Entmischung; ihre wahre Zusammensetzung konnte daher nicht durch unmittelbare Analyse der Säure selbst ermittelt werden, sondern sie wurde erst durch die Analyse des ätherschwefelsauren Kali's vollkommen ausser Zweifel gesetzt. Die Zusammensetzung dieses Salzes, welche *Marchand* zuerst kennen lehrte, entspricht nämlich genau den stöchiometrischen Verhältnissen $KOC^4H^{10}O2SO^3$; die übrigen Salze enthalten abweichende Mengen Krystallwasser, dessen Abscheidung ohne gleichzeitige anderweitige Zersetzung des Salzes mit Schwierigkeit verbunden ist. Als eigene Säure betrachtet, entspricht sonach die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure den Verhältnissen $C^4H^{10}O2SO^3$; betrachtet man sie dagegen als ein saures Salz, so muss sie, der gewöhnlichen Zusammensetzungsweise der sauren Salze entsprechend, sein $= C^4H^{10}OSO^3 + H^2OSO^3$ oder $AeOSO^3 + H^2OSO^3$, welches Wasser des zweiten Gliedes in den ätherschwefelsauren Salzen vertreten wird durch ein Aequivalent Base. — Der der Aetherschwefelsäure ähnlich zusammengesetzten Isäthionsäure ist bereits § 87. Erwähnung geschehen.

b. Die *ätherschwefelsauren Salze* oder *Aethyloxyd-Doppelsalze* sind ohne Ausnahme in Wasser und Weingeist löslich, daher auch die Schwefelsäure in diesen Salzen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt wird. Wird aber die wässerige Lösung anhaltend, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht, so wird das Salz allmälig zersetzt, die flüchtige Base oder das Aethyloxyd tritt aus der Verbindung aus, wird aber im Momente der Ausscheidung durch Assimilation von Wasserbestandtheilen zu Alkohol, welcher sich verflüchtigt, und die Flüssigkeit enthält ein zweifach-schwefelsaures Salz. Werden sie in trockener Form mit Schwefelsäure, die $\frac{1}{4}$ Wasser enthält, destillirt, so wird durch die gegenwirkende Anziehung der Schwefelsäure zum Wasser die Bildung von Alkohol theilweis verhindert, es findet nur eine elementare Umsetzung des Aethyloxyds zu Aether statt, und man bekommt als Destillat ein Gemenge von Aether mit mehr oder weniger Alkohol, je nach der mehr oder weniger gut getroffenen Säuremenge. Destillirt man sie in Vermischung mit Salzen, deren elektronegativer Bestandtheil mit dem Aethyloxyd oder dessem Radicale flüchtige Verbindungen bilden kann, so erhält man diese, und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück; das saure schwefelsaure Aethyloxyd (die Aetherschwefelsäure) giebt unter denselben Verhältnissen dasselbe Product, aber als Rückstand ein saures schwefelsaures Salz. Für sich der trocknen Destillation unterworfen, liefern die ätherschwefelsauren Salze als Entmi-

schungsproducte in abweichenden relativen Quantitäten, je nach der Temperatur, schweres Weinöl, Wasser, schwefelige Säure, ölbildendes Gas (Elaylgas § 87) und als Rückstand schwefelsaures Salz mit Kohle gemengt.

c. Das *schwere Weinöl* ist bei weitem das merkwürdigste unter diesen Entmischungsproducten, es wird vorzugsweise frei von den meisten übrigen Nebenproducten erhalten, wenn man das ätherschwefelsaure Salz mit einem Zusatze von wasserfreier fixer Basis (z. B. ungelöschtem Kalke) bei einer Temperatur, welche 280° nicht übersteigt, der Destillation unterwirft. Das Destillat enthält nur schweres Weinöl und Alkohol; durch Verdampfung im luftleeren Raume über Schwefelsäure wird letzterer entfernt. Das nun isolirte schwere Weinöl stellt eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,133 spec. Gew., aromatisch-ätherartigem Geruche und kühlendem Geschmacke dar, siedet bei 280°, lässt sich im wasserfreien Zustande unverändert destilliren, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^8H^{18}O2SO^3$ oder $C^4H^{10}OSO^3 + C^4H^8SO^3$. Unter einer grösseren Wasserschicht längere Zeit aufbewahrt oder eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird es zersetzt in Aetherschwefelsäure ($C^4H^{10}O2SO^3$), welche sich in Wasser löst, und in leichtes oder schwefelsäurefreies Weinöl, welches auf der wässerigen Flüssigkeitschicht aufschwimmt.

d. Das so eben erwähnte leichte Weinöl (Oleum Vini dulce) ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von 0,917 bis 0,920 spec. Gewicht, siedet bei 280°, wird bei — 25° dickflüssig, bei 35° fest, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist, lässt sich mit concentrirter Schwefelsäure in allen Verhältnissen vermischen, wird durch Wasser unverändert wieder abgeschieden, ist entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen CH^2 zusammengesetzt. Bei ruhigem Stehen bilden sich in dem leichten Weinöle Krystalle, welche durch Auflösen in Aether und Verdampfen der Lösung an der Luft von allem anhängenden flüssigen Oele befreit werden können. Beide Körper, der krystallisirte und der flüssiggebliebene, haben übrigens genau dieselbe Zusammensetzung. Man hat den esteren Aetherin (Weinöleampher), den letzteren Aetherol genannt.

MORPHIUM.

$C^{35}H^{40}N^2O^6$ oder $\vec{M} = 3602$.

Synonyme. Morphina, Morphia, Morphinum. *Morphine.* Morphin, Morphium.

§ 456. *Vorkommen und Bereitung.* Das Opium — ein aus den verletzten Saamenkapseln des Mohns ausgeflossener, an der Luft eingetrockneter Milchsaft — enthält nicht weniger als sieben eigenthümliche, krystallisirbare, organische Zusammensetzungen, welche demselben zwar ausschliesslich angehören, sich jedoch je nach seinem Ursprung in sehr abweichenden relativen Verhältnissen darin vorfinden, nämlich: Morphin, Codein, Narkotin, Thebain, Narcein, Mekonin und Mekonsäure. Die fünf ersteren enthalten Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile, jedoch in verschiedenen procentischen Quantitäten, die zwei letzteren sind stickstofffrei. Das Morphin und Codein, welche rücksichtlich ihrer heilkräftigen Wirkungen bei weitem die wichtigsten unter diesen Substanzen sind, besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, Säuren zu neutralisiren

und sich mit diesen zu Salzen in bestimmten Verhältnissen zu vereinigen. Narkotin, Thebain, Narcein und Mekonin verhalten sich mehr oder weniger indifferent; die Mekonsäure ist, wie schon der Name zu erkennen giebt, eine Säure, mit welcher im Opium das Morphin und Codein zum Theile zu löslichen Verbindungen vereiniget sind. Ausserdem finden sich aber diese Basen zum grössten Theil in schwefelsaurem Zustande darin enthalten.

Der Morphiumgehalt des Opiums bleibt sich nicht gleich, *Merck*, welcher 5 Sorten Smyrnaischen Opiums qualitativ untersuchte, fand ihn zwischen 10 und 3 Procent variirend; *Biltz* erhielt aus einem von blauem Mohn bei Erfurt gesammelten Opium 16 bis 20, und aus Opium, welches von weissem Mohn gesammelt war, gegen 7 Proc. Morphin. —

Behufs der Abscheidung des Morphins aus Opium verfährt man am kürzesten folgendermaassen: Ein Pfund Opium wird in kleine Stücken zerschnitten, mit der dreifachen Menge kalten Wassers zu wiederholten Malen ausgezogen, die vermischten Auszüge werden klar filtrirt und dazu eine kalt bereitete Lösung von 2 Unzen doppelt-kohlensaurem Kali unter Umrühren zugesetzt. Die trübe Flüssigkeit wird zur Ablagerung bei Seite gestellt, dann filtrirt, bis zum Sieden erhitzt, und hierauf 36—48 Stunden lang in Ruhe gelassen. Das abgeschiedene Morphin wird gesammelt, von Neuem mit 16—20 Unzen Wassers mittelst verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung mit gleichviel starkem Weingeist vermischt, mit Thierkohle digerirt, filtrirt, das Filtrat bis zur geringen alkalischen Reaction mit Aezammoniakflüssigkeit versetzt und das Ganze 36 Stunden bei Seite gestellt. Das herauskrystallisirte Morphin wird auf einem Filter gesammelt; sollte es den gehörigen Grad von Reinheit noch nicht haben, so kann es entweder durch abermalige Wiederholung der letzten Operation oder durch Behandeln mit siedendem Alkohol weiter gereinigt werden. — Kleine Mengen von Opium behandelt man Behufs der quantitativen Ermittelung ihres Morphingehaltes am besten folgendermaassen: man zieht wie im Obigen mit kaltem Wasser aus, versetzt mit dünner Kalkmilch bis zur starken alkalischen Reaction, filtrirt, süsst das Filter mit Kalkwassser aus, neutralisirt mit reiner Salzsäure, lässt bis auf die Hälfte oder den vierten Theil verdunsten, vermischt mit Alkohol, filtrirt abermals und versetzt endlich mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss.

§ 457. *Eigenschaften.* Das reine Morphin erscheint in kleinen, farb- und geruchlosen Krystallen, welche durch gelindes Erwärmen 6,32 Procent oder 2 MG. Wasser verlieren und dabei undurchsichtig werden. Im wasserleeren Zustande enthält es in 100 Th. 4,92 Stickstoff, 72,20 Kohlenstoff, 6,24 Wasserstoff, 16,64 Sauerstoff. Es erfordert gegen 405 Theile siedendes Wasser zur Auflösung und 20 Th. Weingeist von 0,830. Vom Aether wird es nicht aufgenommen. Kaustische Alkalien lösen das Morphin in reichlicher Menge und ohne Zersetzung auf; concentrirte Mineralsäuren zersetzen es unter Färbung, so Salpetersäure mit hyacinthrother Farbe; verdünnte Säuren, mit Ausnahme der Jodsäure, verbinden sich damit zu Salzen. Wird es gepulvert in eine wenig gefärbte Eisenoxydlösung geworfen, so färbt es

diese blau. Hierbei entsteht ein Morphinsalz, das Eisen wird zu Oxydul reducirt; und verbindet sich mit einem Theile des in eine Säure verwandelten Morphins. Die wässerige Morphinlösung schmeckt wenig bitter, reagirt alkalisch, färbt warm bereitete Stärkelösung, wozu man einen Tropfen aufgelöste Jodsäure zugesetzt, blau.

§ 458. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das reine Morphin als solches an dem Zusammentreffen folgender Merkmale

a. vollständige Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. Schwerlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Weingeist, Unlöslichkeit in Aether;

c. Leichtlöslichkeit in verdünnten Säuren und Auflösungen von Aetzalkalien;

d. hyacinthrothe Färbung beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure;

e. blaue Färbung von Stärkekleister, wozu ein Tropfen Jodsäure zugesetzt worden*).

Die Reinheit des Morphins giebt sich kund:

a. durch vollständige Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. durch Nichtgetrübtwerden der Auflösung in überschüssiger Salzsäure durch eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali und Gallustinctur.

§ 459. *Morphinsalze.* Mit den meisten Säuren verbindet sich das Morphin zu neutralen Salzen (Sales morphici), welche krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, löslich sind, einen unangenehmen bittern Geschmack besitzen, mit concentrirter Salpetersäure, neutraler Eisenoxydlösung und jodsäurehaltigem Stärkekleister dieselben Farbeerscheinungen bewirken, wie das reine Morphin, und mit Gallustinctur, Platin- und Quecksilberoxydlösung in überschüssiger Säure lösliche Niederschläge erzeugen. Aetzalkalien verursachen damit einen Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird. Doppeltkohlensaure Alkalien bewirken, wenn man vorher etwas freie Säure zugesetzt hat, keine Fällung.

MORPHIUM ACETICUM.

$\dot{\bar{M}}o\bar{A} = 4239,92.$

Synonyme. Acetas Morphiae s. Morphii s. morphicus. *Acétate de Morphine.* Essigsaures Morphin.

§ 460. *Bereitung und Eigenschaften.* Reines Morphin wird in verdünnter Essigsäure gelöst, und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, oder man zerreibt 2 Theile reines Morphin in einer Schaale zu feinem Pulver, vermischt dieses mit einem Theile Essigsäure von 1,06, lässt die Mischung über Nacht stehen, zerreibt dann das gebildete Salz von Neuem und trocknet es bei gelinder Wärme. — Es bildet weisse perlmutterglänzende Nadeln, und kommt gewöhnlich in Gestalt eines aus zarten Prismen bestehenden krystallinischen Pulvers von säuerlichem Geruche vor. Es ist in Wasser und Weingeist, nicht in

*) Dieses beruht nämlich auf der Eigenthümlichkeit des Morphins, die Jodsäure zu reduciren und das Jod frei zu machen, welches nun auf die aufgelöste Stärke reagirt.

Aether löslich, die Auflösung ist farblos und bietet alle unter § 459 erwähnte, den Morphinsalzen eigenthümlichen Reactionen dar.

§ 461. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsaure Morphin an den essigsauren Dämpfen, welche es beim Erhitzen in einem Probircylinder entwickelt; dann an den Färbungen, welche es, gleich wie das reine Morphin, in Berührung mit Salpetersäure, jodsäurehaltigem Stärkekleister, Eisenoxydlösung erleidet; die letztere Färbung erscheint hier mehr grün. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch vollständige Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. durch vollständige Löslichkeit in Wasser, Weingeist und verdünnter Aetzkalilauge ohne gleichzeitige Entwickelung eines ammoniakalischen Geruches. — Wegen der zwischen Essigsäure und Morphin stattfindenden losen Verbindung, in Folge dessen schon während des Verdampfens der Auflösung ein Antheil Essigsäure sich verflüchtigt, ist es indess schwierig, ein Präparat zu erhalten, welches sich ohne allen Rückstand in Wasser auflöst; daher auch andere Morphinsalze, z. B. das schwefelsaure und das salzsaure, welche weit weniger der Zersetzung unterworfen sind, Behufs der medicinischen Anwendung vor dem essigsauren den Vorzug verdienen;

d. durch Ungetrübtbleiben der mit Salzsäure versetzten Lösung durch Gallustinctur — ein weisser käsiger Niederschlag würde Narkotin verrathen.

MORPHIUM MURIATICUM.

$$\overset{+}{\mathrm{Mo}}\mathrm{H^2Cl^2} + 6\,\mathrm{H^2O} = 4732{,}01.$$

Synonyme. Morphium hydrochloricum, Murias s. Hydrochloras s. Chlorhydras Morphii s. morphicus. *Muriate* ou *Hydrochlorate de Morphine.* Salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Morphin.

§ 462. *Bereitung und Eigenschaften.* Reines Morphin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung an einem lauwarmen Orte der Selbstverdunstung überlassen. — Es krystallisirt in zarten, weissen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen, schmeckt bitter, ist luftbeständig, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich, weniger in kaltem, erleidet übrigens alle die Morphinsalze charakterisirenden Zersetzungen. 100 Th. desselben entsprechen 90 Th. krystallisirten Morphins.

§ 463. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salzsaure Morphin als solches an den das Morphin und die Salzsäure charakterisirenden Reactionen. Die Reinheit desselben ergiebt sich in ähnlicher Weise wie bei dem vorhergehenden Präparat.

MORPHIUM SULFURICUM.

$$\overset{+}{\mathrm{Mo}}\mathrm{SO^3} + 6\,\mathrm{H^2O} = 4778{,}05.$$

Synonyme. Sulfas Morphii s. morphicus. *Sulfate de Morphine.* Schwefelsaures Morphin.

§ 464. *Bereitung und Eigenschaften.* Man zerreibt in einem Porcellanschälchen reines Morphin zu Pulver, übergiesst es mit der

10fachen Menge destillirten Wassers, erwärmt die Mischung und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, bis alles gelöst ist. Man überlässt hierauf die Mischung an einem mässig warmen Orte der Selbstverdampfung und Krystallisation. — Es bildet büschelförmige vereinte, zarte, farblose Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, aber bei 120° $\frac{5}{6}$ ihres Wassers fahren lassen, welches sie indessen aus der Luft bald wieder anziehen. Es besteht in 100 Theilen aus 75,38 Morphin, 10,33 Schwefelsäure und 14,29 Wasser, ist vollkommen geruchlos, in Wasser und Weingeist leicht, nicht aber in Aether löslich, schmeckt sehr bitter.

§ 465. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Morphin als solches an den das Morphin und die Schwefelsäure charakterisirenden Reactionen. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Zerstörung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aetzkaliflüssigkeit, ohne dass bei Anwendung des letzteren Lösungsmittels die Entwickelung eines ammoniakalischen Geruches bemerkbar werde;

c. aus dem Klarbleiben der mit Salzsäure versetzten Auflösung beim Zumischen von Gallustinctur — gegenfalls enthält es Narcotin

§ 466. Anlangend die übrigen in § 456. erwähnten eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums folgt hier im Zusammenhange das Wesentliche.

a. Codein. Das Codein bleibt in Folge seiner grössern Löslichkeit in den weingeisthaltigen Mutterlaugen zurück, woraus durch Aetzammoniak das Morphin ausgefällt worden ist. Diese werden verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser und gebrannter Magnesia zerrieben, von Neuem eingetrocknet, dann mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit so viel Wasser zersetzt, als er aufzulösen vermag, und endlich der Selbstverdunstung überlassen. Das Codein krystallisirt hierbei in kleinen zarten nadelförmigen Krystallen, welche durch wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Krystallisation vollkommen farb- und geruchlos dargestellt werden können. Es besitzt einen bitterlichen, hintennach widerlich scharfen Gaschmack, erfordert zur Auflösung 80 Theile kaltes und nur 17 Theile kochendes Wasser, in Weingeist und Aether ist es noch leichter löslich. Die Auflösungen reagiren alkalisch. Die Zusammensetzung weicht nur sehr wenig von der des Morphins ab. Mit den Säuren erzeugt es leicht lösliche krystallisirbare Salze, welche, wie das reine Codein selbst weder durch Salpetersäure roth, noch durch Eisenoxydlösung blau gefärbt werden, sich daher hierdurch wie durch die so sehr abweichenden Löslichkeitsverhältnisse wesentlich vom Morphin unterscheiden. — Das Codein soll den Kranken einen ruhigen süssen Schlummer gewähren dem keine Schwere des Kopfes folgt, wie dies nach dem Gebrauche des Morphins einzutreten pflegt. *Magendie* hält einen Gran für äquivalent einem halben Gran Morphin und reicht es in Pillen, Auflösung oder Saft. Uebrigens werden die wohlthätigen Wirkungen des Codeins von andern Beobachtern gänzlich geläugnet

b. Narkotin, Opian, *Derosne*'ches Salz. In dem Rückstande vom wässerigen Auszuge des Opiums ist noch das Narkotin zum grössten Theil enthalten, und ein kleiner Theil befindet sich in dem durch das zweifach-kohlensaure Kali hervorgebrachten Niederschlage. Aus beiden kann durch Behandlung desselben mit siedend heissem Weingeist, Abdampfen, Krystallisiren, Auflösen in Aether, Verdampfen und Krystallisiren das Narkotin rein dargestellt werden. In früherer Zeit,

wo man jede aus dem Opium abgeschiedene krystallisirbare Substanz für Morphium hielt, fand sich das Narkotin häufig dem im Handel und in den Officinen vorkommenden Morphium beigemengt, und veranlasste hierdurch die so sehr abweichenden Resultate in Bezug auf die therapeutischen Wirkungen dieses letztern, indem es nach *Orfila* an und für sich vom Menschen in jeder Form und in grossen Dosen ohne alle übelen Folgen genommen werden kann. — Das reine Narkotin bildet farb-, geruch- und geschmacklose, nadelförmige Krystalle, oder auch perlmutterglänzende Schuppen, ist in Wasser und Auflösungen von Aetzalkalien unlöslich, löslich in Weingeist und Aether. Es wird durch Eisenoxydlösung nicht gebläuet, auch durch concentrirte Salpetersäure nicht geröthet, sondern nur blassgelb gefärbt; Jodsäure wird nicht davon zersetzt. Verdünnte Säuren lösen das Narkotin auf, doch ohne davon neutralisirt zu werden, die Auflösung schmeckt bitter, und wird, auch bei stark vorwaltender Säure, durch Gallustinctur getrübt. Speciell erkennt man übrigens das Narcotin, und unterscheidet es von den übrigen Pflanzenalkalien dadurch, dass eine mit stark verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, bei vorsichtigem Verdampfen bis zur Trockene einen Rückstand hinterlässt, welcher bei weiterem allmäligem Erhitzen citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün wird, und sich nun auch mit letzterer Farbe in Wasser löst. Ein Tropfen der Auflösung ist hinreichend, um auf Platinblech diese Erscheinungen hervorzubringen, welche in ihrer Gesammtheit keinem der übrigen Pflanzenalkalien zukommen.

c. Das Thebain, auch Paramorphin genannt, ist nur in geringer Menge im Opium vorhanden und lässt sich auch nur durch Behandlung grosser Mengen desselben gewinnen; es findet sich zum grössten Theil im Rückstande vom wässerigen Auszuge, und bleibt wegen grösserer Löslichkeit in der geistigen Mutterlauge nach dem Herauskrystallisiren des Narkotins. Es bildet farblose nadelförmige Krystalle, ist im Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich, nicht löslich in Alkalien, wird durch verdünnte Säuren ohne Zersetzung aufgelöst, von concentrirten wird es zersetzt. Es wird weder durch Salpetersäure noch durch Eisenoxydsalze gefärbt. Es schmilzt bei + 130°; durch Reiben wird es so stark negativ elektrisch, dass das frisch geriebene Pulver nicht mit einer Karte oder Messerspitze aufgenommen werden kann.

d. Das Narcein findet sich in dem magnesiahaltigen Rückstande nach dem Auszuge des Codeins mittelst Aethers, aber verhältnissmässig nur in sehr geringer Menge, und wie es scheint, nicht in allen Opiumsorten. Es krystallisirt in haarfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Mikroskop als platte vierseitige Prismen erscheinen; es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bittern, etwas stechenden Geschmack, löst sich in 375 kaltem und 274 heissem Wasser, in Alkohol, aber nicht in Aether, schmilzt bei 92°, giebt mit mässig verdünnten Mineralsäuren eine blau gefärbte Auflösung, welche durch Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird; ist ohne Wirkung auf das thierische Leben. — Ein nicht minder untergeordneter Bestandtheil ist das Mekonin, welches dem Codein in den ätherischen Auszug folgt. Es ist stickstofffrei, ohne narkotische Wirkungen, krystallisirt in feinen, farblosen sechseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ist geruchlos, schmeckt erst nach längerer Zeit scharf, schmilzt bei + 90°, erstarrt aber erst bei + 75° und verflüchtigt sich bei + 270° ohne Zersetzung; löst sich in 270 Theilen kaltem und 19 Theilen kochendem Wasser, ausserdem in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Verdünnte kalte Schwefelsäure löst es auf, beim Verdunsten wird die Flüssigkeit unter Zersetzung des Mekonins grün.

e. Die Mekonsäure, mit welcher im Opium Morphin und Codein zum Theil verbunden sind, findet sich mit Kali verbunden in dem magnesiahaltigen Rückstande vom Auszuge des Codeins mittelst Aethers. Dieser Rücksand wird zuerst mit starkem Alkohol ausgesüsst, sodann mit Wasser ausgekocht, die wässerige Abkochung wird mit Essigsäure genau neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt, und mit einer Auflösung von essigsaurem Blei gefällt. Der Bleiniederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser ausgesüsst, in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuss zersetzt. Man trennt die Flüssigkeit vom Schwefelblei, sättigt mit kaustischer Kalilauge und dampft zur Krystallisation ab. Das also erhaltene mekonsaure Kali wird durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt, dann zerrieben, in 3 Theilen Wasser von 80° Temperatur, wozu man vorher etwas mehr Salzsäure zugesetzt, als zur Neutralisation des im Salze enthaltenen Kali's erforderlich ist, aufgelöst, und die Lösung erkalten gelassen. Die Säure schiesst in farblosen, schuppenförmigen Krystallen an, deren Zusammensetzung nach *Liebig* den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}H^{2}O^{11} + 9H^{2}O$ entsprechen; 6 MG. oder 21 Procent von diesem Wasser entweichen in der Wärme, wobei die Krystalle matt und undurchsichtig werden, die übrigen 3 MG. können ganz oder theilweise durch fixe Basen ersetzt werden, wodurch man ein-, zwei-, und dreibasische Salze erhält. Die Mekonsäure ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Wird die Auflösung längere Zeit für sich oder besser mit Salzsäure vermischt, gekocht, oder wird die getrocknete Mekonsäure bis zu + 200° erhitzt: so entweichen 2 MG. Kohlensäure, die Bestandtheile von 1 MG. Wasser werden assimilirt und es entsteht eine neue Säure, deren Zusammensetzung nun den Verhältnissen $C^{12}H^{4}O^{8} + 2H^{2}O$ entspricht, welches Wasser in den Salzen sich ganz oder zur Hälfte durch entsprechende Aequivalente fixer Basis ersetzen lässt. Man hat diese Säure Komensäure und auch Metamekonsäure genannt. Wird die Erhitzung der Mekonsäure oder der Komensäure bis 300° gesteigert, so verwandelt sich diese letztere wieder unter abermaliger Entwickelung von Kohlensäure und Assimilation von Wasserbestandtheilen in eine andere Säure, Pyromekonsäure oder auch Brenzmekonsäure genannt $= C^{10}H^{6}O^{5} + H^{2}O$. Alle drei Säuren sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Eisenoxydlösung blutroth zu färben.

NATRIUM.

Na = 290,897.

Synonyme. Natronium, Sodium. *Sodium.* Natrium, Natronmetall.

§ 467. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Natrium ist im oxydirten Zustande nicht minder im Mineralreiche verbreitet als das Kalium, und es bidet das Natriumoxyd, ebenso wie das Kaliumoxyd in Form von kieselsauren Salzen einen Bestandtheil vieler Gesteine. In viel grösseren Massen findet sich aber das Natrium in Verbindung mit Chlor als Kochsalz vor und dieses ist denn auch gegenwärtig das Hauptmaterial, welches theils unmittelbar, theils mittelbar zur Gewinnung der Natriumpräparate benutzt wird. Aus dem Kochsalz wird schwefelsaures Natron, aus diesem letzteren kohlensaures Natron und aus dem kohlensauren Natron endlich wird ganz in ähnlicher Weise, wie aus dem kohlensauren Kali das Natrium isolirt.

Das Natrium ist silberweiss, ein wenig schwerer als Kalium, doch

immer noch leichter als Wasser, ebenso minder weich, etwas langsamer oxydirbar, zersetzt zwar bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, aber ohne Feuererscheinung, das Wasser; diese tritt aber ein, wenn man das Wasser erwärmt. An der Luft stark erhitzt, entzündet es sich und brennt mit gelber Flamme; das Produkt der Verbrennung ist basisches Natriumoxyd oder Natron.

§ 468. *Natriumverbindungen.* Das Natrium geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein und bildet ein basisches Oxyd, das Natron ($NaO = 390,897$) und ein neutrales, das Natriumhyperoxyd (N^2O^3). Das Natron bildet die Grundlage der Natriumsauerstoffverbindungen oder Natronsalze (Sales natrici). Mit Schwefel verbindet es sich, dem Kali ähnlich, (vgl. S. 400) in fünf Verhältnissen, aber nur die niederigste, dem Natriumoxyd entsprechende Schwefelungsstufe (Sulfuretum natricum = NaS) verhält sich als Base und bildet die Grundlage der Natriumschwefelsalze (Sales sulfonatrici), zu denen z. B. das officinelle Goldschwefelzalz gehört. Mit den Haloiden vereinigt sich das Natrium zu den Natriumhaloidsalzen, zu denen der wichtige Körper gehört, von dem der Name Salz abgeleitet ist, nämlich das Kochsalz.

Die Natriumsauerstoffsalze und Natriumhaloidsalze sind meistens in Wasser leicht löslich und zwar gewöhnlich leichter als die entsprechenden Kalisalze, auch enthalten sie im Allgemeinen viel grössere Mengen Krystallwasser und verwittern an der Luft; die Auflösung wird bei mässiger Concentration weder durch Weinsteinsäure, noch durch Platinsolution gefällt. Ueberhaupt ist das Natrium in seinen Verbindungen weniger als jedes andere Metall durch charakteristische Reactionen erkenntlich, und man schliesst nur auf Natrium, wenn die Reactionen auf Kalium oder Ammoniak nicht vorhanden sind, oder wenn die Auflösung des Salzes durch Zusatz von kohlensaurem Kali weder gefällt, noch Ammoniak daraus entbunden wird. Wenn man die Verbindung in fester Form hat, entdeckt man das Natrium darin noch am sichersten durch die gelbe Färbung, welche es der äussern Löthrohrflamme ertheilt, wenn das Salz auf einem Platindrath der innern Löthrohrflamme ausgesetzt wird. Diese Reaction ist sichtbar, wenn dem Natriumsalz auch eine grosse Menge eines Kalisalzes beigemengt ist.

NATRIUM CHLORATUM.

$NaCl^2 = 733.$

Synonyme. Natrum muriaticum Ph. Bor., Chloretum natricum s. sodicum, Murias Sodae, Natrum hydrochloricum, Sal communie s. culinare. *Chlorure de Sodium, Muriate* ou *Hydrochlorate de Soude, Sel commun.* Chlornatrium, Kochsalz, salzsaures Natron.

§ 469. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Kochsalz kommt in grosser Menge natürlich vor und wird, je nach seinem Ursprunge, Steinsalz, *Sal Gemmae*, Seesalz, *Sal marinum*, Soolsalz, *Sal Muriae*, genannt. Im reinsten Zustande besteht es in 100 Th. aus 40 Natrium und 60 Chlor, und ist demnach, streng genommen, kein Salz, sondern eine binäre Verbindung aus zwei einfachen Elementen. Die für dasselbe auch übliche Benennung salzsaures Natrum, ist davon hergenom-

men, dass es in Berührung mit einer wasserhaltigen starken Säure (Schwefelsäure) wirklich in Salzsäure (Chlorwasserstoff) und Natron zerfällt, was aber nur unter gleichzeitiger Wasserzersetzung geschehen kann.

Das im Handel vorkommende Kochsalz ist immer mehr oder weniger mit salzsaurem und schwefelsaurem Kalk verunreinigt, wodurch dessen Feuchtwerden und bitterer Geschmack bedingt wird; das Soolsalz enthält am wenigsten von diesen Beimischungen. Beim langsamen Verdunsten einer Kochsalzauflösung krystallisirt das Kochsalz in wasserleeren ausgebildeten Würfeln, Oktaëdern, hohlen vierseitigen Pyramiden, auch wohl treppenförmigen Krystallen von aneinander gereihten kleinen Würfeln erzeugt. Es ist in 2,7 heissem und kaltem Wasser löslich, etwas in wässerigem Weingeiste. Die wässerige Auflösung ist vollkommen neutral und wird durch alle Salze zerlegt, deren metallische Basis mit dem Chlor eine unlösliche Verbindung eingeht, so durch Siber-, Wismuth-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze. Einer Temperatur von — 10° ausgesetzt, krystallisirt ein Theil des Kochsalzes in sechsseitigen Tafeln mit zwei breiten Seitenflächen, welche nach *Fuchs* 6 MG., nach *Mitscherlich* 4 MG. Wasser enthalten.

Legrand theilt über den Siedepunkt wässriger Kochsalzlösungen von verschiedenem Salzgehalt nachstehende Erfahrungen mit. Die erste Zahlenreihe bezeichnet die Siedetemperatur, die zweite die denselben entsprechende Gewichtsmenge Salz, welche in 100 Theilen Wasser gelöst ist.

Siedepunkt:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,5°	103°	103,5°	104°	104,5°	105°	106°	
	4,4.	7,7.	10,8.	13,4.	15,9.	18,3.	20,7.	23,1.	25,5.	27,7.	31,8.	
Siedepunkt:	107°	108°	108,4°									
	35,8.	39,7.	40,2.									

§ 470. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kochsalz leicht an seiner Eigenschaft, beim Aufstreuen auf glühende Kohlen ein Geräusch von sich zu geben, wobei es umhergeschleudert wird; man nennt dieses Verhalten Verknistern, Decrepitiren, und es rührt daher, dass an den Stellen, wo die Kryställchen aneinandersitzen, mit Feuchtigkeit angefüllte Höhlungen sich befinden, deren Inhalt sich beim Erhitzen in Dampf verwandelt und die Hülle sprengt. — Die Reinheit des Kochsalzes ergiebt sich:

a. aus dessen Trockensein, rein-weisser Farbe und vollständiger Löslichkeit in drei Theilen reinen Wassers zu einer wasserhellen neutralen Flüssigkeit. — — Ein unlöslicher Rückstand verräth Gyps. Trocken muss jedes gute Kochsalz mindestens so weit sein, dass es weisses Fliesspapier nicht benässt — gegenfalls ist es, um das Gewicht zu vermehren, mit Wasser angefeuchtet, oder es ist mit zu viel zerfliesslichen Erdsalzen (salzsaurer Kalk- und Bittererde) verunreinigt, was man speciell durch den bedeutenden Niederschlag, welchen kohlensaures Natron in der Auflösung eines solchen Salzes hervorbringt, erkennen kann;

b. aus dem Klarbleiben der Auflösung beim Vermischen mit der doppelten Menge höchst rectificirten Weingeistes, dann mit Schwefelwasserstoffwasser, Kaliumeisencyanür und endlich mit Platinsolution. — Eine Trübung durch Weingeist verräth Glaubersalz; Schwefelwasserstoffwasser und Kaliumeisencyanür geben Metalle; Platinlösung Kalisalze (salzsaures Kali) zu erkennen.

NATRIUM IODATUM.

$Na\,I^2 = 1870{,}40.$

Synonyme. Jodetum s. Joduretum natricum s. sodicum s. Natrii s. Sodii, Natrum hydrojodicum, Hydriodas s. Jodhydras natricus s. sodicus. *Jodure de Sodium.* Jodnatrium, jodwasserstoffsaures Natron.

§ 471. *Bereitung und Eigenschaften.* Man hat in neuerer Zeit das Jodnatrium als Heilmittel in Anwendung genommen, wiewohl es durch das Jodkalium vollkommen entbehrlich gemacht wird und auch wegen seiner Zerfliesslichkeit zu solcher Anwendung ganz ungeeignet ist. Man bereitet es in ähnlicher Weise wie das Jodkalium, entweder durch Zerlegung von Jodzink mittelst kohlensauren Natrons, oder durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron. Auflösen von Jod in Aetznatronlauge, Abdampfen und Glühen des Salzgemenges ist hier weniger zulässig, indem das jodsaure Natron erst in der Weissglühehitze allen Sauerstoff entweichen lässt und dabei auch Jod sich verflüchtigt. Beabsichtigt man jedoch die gleichzeitige Gewinnung von jodsaurem Natrum, Behufs der Anwendung als Reagens, so kann man diese Methode befolgen und das trockene Gemenge mit Weingeist behandeln, welcher das Jodnatrium auflöst und das jodsaure Natron ungelöst zurücklässt.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Auflösung von Jodnatrium wird verdunstet und in der Wärme bei einer Temperatur über + 50°C krystallisiren gelassen, wo dann wasserfreie würfelige Krystalle entstehen, welche in 100 Theilen 15,55 Natrium und 84,45 Jod enthalten. Lässt man die concentrirte Auflösung erkalten, so schiessen sechsseitige Tafeln an, welche 20,23 Procent (4 MG.) Wasser enthalten und noch bei weitem mehr dem Zerfliessen unterworfen sind.

§ 472. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Jodnatrium als solches an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Aetzsublimat und Weinsteinsäure. — Das erstere Reagens wird dadurch roth niedergeschlagen, das letztere erleidet keine Fällung. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in starkem Weingeist.

NATRIUM OXYDATO-ACETICUM.

$NaO\,\overline{A} + 6\,H^2O = 1703{,}697.$

Synonyme. Natrum aceticum Ph. Bor., Acetas natricus s. sodicus s. Sodae, Soda acetata, Terra foliata Tartari sicca s. crystallisata s. mineralis. *Acétate de Soude.* Essigsaures Natron.

§ 473. *Bereitung.* Essigsäure wird durch kohlensaures Natron neutralisirt, und die neutrale Flüssigkeit durch Verdunsten in Krystallen gebracht, oder man neutralisirt eine beliebige Menge rohen Essigs, welche nach der § 3 gegebenen Vorschrift bereitet ist, mit kohlensaurem Natron, lässt bis auf den vierten Theil verdunsten, filtrirt und verdunstet das Filtrat abermals, bis eine Probe beim Erkalten Krystalle absetzt. Man lässt hierauf erkalten und krystallisiren. Man sammelt die Krystalle auf einem Seihetuche, lässt die Mutterlauge gut ablaufen,

erhitzt hierauf das Salz in einem irdenen oder silbernen Gefässe allmälig bis zum ruhigen Fluss und erhält es dabei, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine vollkommene farblose Lösung giebt. Man giesst auf ein blankes Eisen aus, löst abermals in der vierfachen Menge reinen Wassers, fällt die Lösung mit essigsaurem Baryt, filtrirt, verdampft und lässt krystallisiren. Man kann auch das käufliche, im Handel unter dem Namen Rothsalz (wegen seiner Anwendung zur Bereitung der sogenannten Rothbeize) vorkommende essigsaure Natron Behufs pharmaceutischer Anwendung durch Auflösen und Umkrystallisiren reinigen. Die Mutterlaugen werden eingetrocknet, und das trockne Salz zur Bereitung von concentrirtem Essige verwandt.

Endlich lässt sich das essigsaure Natron auch durch Zerlegung von Bleizucker und kohlensaurem Natron ganz auf dieselbe Weise, wie Seite 380 vom essigsauren Kali angegeben, gewinnen. Auf 4 Theile Bleizucker wird man wenig mehr als 3 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron nöthig haben.

§ 474. *Eigenschaften.* Das krystallisirte essigsaure Natron bildet farb- und geruchlose, wasserhelle, spiessige oder säulenförmige Krystalle, welche in 100 Theilen aus 22,87 Natron, 37,64 Essigsäure und 39,49 Wasser zusammengezetzt sind, salzig bitter schmecken, an der Luft wenig, in der Wärme vollkommen verwittern, in 3 Th. kalten Wassers und auch in Weingeist löslich sind. Die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, wird durch kein Reagens gefällt, durch Eisenoxydlösung geröthet. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Wärme, verliert sein Krystallwasser und wird trocken; bei weiterer Erhitzung schmilzt es von Neuem und kommt in feurigen Fluss, ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden, wenn die Hitze nicht bis zum starken Glühen gesteigert wird.

Wässerige Auflösungen von essigsaurem Natron von nachstehenden Siedepunkten enthalten nach *Legrand* die darunter bemerkten Gewichtsmengen wasserleeren Salzes in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	9,9.	17,6.	24,1.	30,5.	36,7.	42,9.	49,3.	55,8.	62,4.	69 2.	76,2.	83,4.
Siedepunkt:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	124°		
	90,9.	98,8.	107,1.	115,8.	125,1.	134,9.	145,2.	156,1.	175,3.	204,5.		
Siedepunkt:	124,4°											
	209 (gesättigt).											

475. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsaure Natron als solches an den Essigsäuredämpfen, welche es beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Probircylinder entwickelt, ohne dabei trübe zu werden, und an dem Trockenbleiben an der Luft. — Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. an der vollkommenen Auflöslichkeit in 3 Theilen Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit;

b. an dem Ungetrübtbleiben dieser Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser, und mit der doppelten Menge alkoholisirten Weingeistes — ein Niederschlag im ersteren Falle würde Metalle, im zweiten Falle Glaubersalz verrathen, wovon geringe Spuren, welche auf diese Weise nicht ermittelt werden können, für die medicinische Anwendung ohne nachtheiligen Einfluss sind.

NATRIUM OXYDATO-BORICUM.

$NaO\ 2\ BO^3 + 10\ H^2O = 2388{,}10.$

Synonyme. Borax veneta, Natrum boracicum s. boricum, Boras Natri s. natricus s. sodicus, Biboras natricus, Subboras natricus s. Sodae. Subprotoboras Sodii. *Borax, Borate* ou *Biborate de Soude, Soude boratée.* Borax, boraxsaures oder borsaures Natron.

§ 476. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Borax wird aus dem in Ostindien natürlich vorkommenden rohen Borax (Tinkal) durch Raffiniren gewonnen, und kommt in dem Handel in farb- und geruchlosen, durchsichtigen Krystallbruchstücken vor, welche oberflächlich etwas verwittert sind, daher mehlig-weisslich erscheinen. Der krystallisirte Borax besteht in 100 Theilen aus 16,37 Natron, 36,52 Borsäure und 47,11 Wasser, schmeckt süsslich alkalisch, bläht sich im Feuer auf, verliert sein Wasser und schmlizt endlich zu einem durchsichtigen Glase. Er ist in 2 Th. kochendem und 12 Th. kaltem Wasser löslich. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, bräunt Curcumapapier, färbt Veilchensaft grün und wird, wenn sie nicht zu concentrirt ist, durch kein Reagens getrübt. Gegen die Auflösungen der edelen Metalle (Quecksilber, Silber, Gold) verhält sich aber eine verdünnte Boraxauflösung fast wie die Auflösung eines säurefreien Alkalis, und fällt das Metall im oxydirten meistens säurefreien Zustande nieder. Ausserdem besitzt Borax noch die besondere Eigenthümlichkeit, den Schleim vom arabischen Gummi, isländischen Moos, Salep, beträchtlich zu verdicken. So sind schon 2 bis 3 Grane Borax hinreichend, 1 Loth Mimosenschleim in eine elastische, an den Fingern nicht klebende Masse zu verwandeln. Ein Zusatz von Zucker oder Honig hebt diese Wirkung auf. — Lässt man eine heiss bereitete Boraxlösung bei einer Temperatur über + 30° C. krystallisiren, so schiesst er in oktaëdrischen Krystallen an, welche nur 5 MG. oder 30 Proc. Krystallwasser enthalten und in warmer Luft nicht verwittern.

§ 477. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Borax leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen auf Platindrath vor dem Löthrohr; er bläht sich auf, krümmt und windet sich mannigfaltig und schmilzt endlich zu einer durchsichtigen Perle; im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, dann mit Alkohol übergossen, ertheilt er diesem die Eigenschaft, mit schön grüner Flamme zu brennen. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Löslichkeit in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche Curcumapapier bräunet, weder durch Schwefelwasserstoffwasser vor und nach dem Zusatz von etwas Salzäure, noch durch kohlensaures Kali verändert wird — eine saure Reaction bei gleichzeitiger Trübung durch kohlensaures Kali würde eine Verfälschung mit Alaun, eine Trübung durch Schwefelwasserstoffwasser in dem einen und dem andern Falle eine Verunreinigung durch Metalle verrathen;

b. aus dem völligen Verschwinden der durch salzsauren Baryt und salpetersaures Silber in der wässerigen Lösung erzeugten Niederschläge durch mehr zugesetztes Wasser im ersten Falle und durch verdünnte Salpetersäure im zweiten Falle.

NATRIUM OXYDATO-CARBONICUM.

$NaO\,CO^2 = 666{,}017$. $NaO\,CO^2 + 10H^2O = 1790{,}817$.

Synonyme. Natrum carbonicum Ph. Bor., Natrum carbonicum alkalinum s. subcarbonicum, Carbonas natricus s. sodicus s. Sodae, Carbonas Sodae alkalinus, Soda depurata, Alkali minerale aëratum. *Carbonate de Soude, Sel de Soude.* Soda, kohlensaures Natron.

§ 478. *Bereitung und Reinigung.* Das kohlensaure Natron wird im Grossen auf indirectem Wege aus Chlornatrium (Kochsalz) dargestellt, indem man dieses zuerst mittelst Schwefelsäure in schwefelsaures Natron verwandelt und letzteres endlich durch Zusammenschmelzen mit Kohle und kohlensaurem Kalk zerlegt. — Das schwefelsaure Natron wird durch die Kohle zu Schwefelnatrium desoxydirt, welches mit dem kohlensauren Kalk sich wechselseitig in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium verwandelt. Man wendet einen Ueberschuss von Kalk an, damit sich dieser mit dem Schwefelkalium zu einem in Wasser unlöslichen Oxysulferet verbinde. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln veranschaulichen.

	Chlornatrium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Natron		Chlorwasserstoff
a.	$Na\,Cl^2$	+	$SO^3\,H^2O$	=	$NaO\,SO^3$	+	H^2Cl^2.

	Schwefelsaures Natron		Kohle		Schwefelnatrium		Kohlenoxyd
b.	$NaOSO^3$	+	$4\,C$	=	$Na\,S$	+	$4\,CO$.

	Schwefelnatrium		Kohlensaurer Kalk		Kohlensaures Natron		Calciumoxysulfuret		Kohlensäure.
c.	$Na\,S$	+	$2\,CaO\,CO^2$	=	$NaO\,CO^2$	+	$CaS\,CaO$	+	CO^2.

Die geschmolzene Masse (rohe künstliche Soda genannt zum Unterschiede der sogenannten natürlichen Soda oder Barilla, welche die geschmolzene Asche von Strandpflanzen ist), wird gemahlen und mit kaltem Wasser ausgezogen, welche das kohlensaure Natron und das der Zersetzung entgangene Kochsalz und Glauberssalz aufnimmt, und das Oxysulfuret des Calciums zurücklässt. Die Lauge wird verdampft und das kohlensaure Natron daraus durch Krystallisation gewonnen. —

In den pharmaceutischen Laboratorien wird das kohlensaure Natron des Handels durch Umkrystallisation gereinigt, indem man eine beliebige Menge desselben bis zur Sättigung in kochendem Wasser löst, die Lösung durch schnelles und anhaltendes Umrühren erkaltet, den aus kleinen Krystallen bestehenden Brei in einem Spitzbeutel von reiner weisser Leinwand sammelt, auspresst und dann in der Luft zu Pulver zerfallen lässt, oder durch Wiederauflösen und langsames Erkalten in grössere Krystalle verwandelt. Chemisch-reines kohlensaures Natron bereitet man am leichtesten aus dem zweifach-kohlensauren Natron. Man zereibt dieses zu feinem Pulver, rührt es mit dem doppelten Gew. destillirten Wassers zum dünnen Brei an, giesst diesen in einen Spitzbeutel von weisser Leinwand, lässt gut abtropfen und übergiesst so oft mit neuen Portionen kalten destillirten Wassers, bis die ablaufende Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt worden, weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersauren Baryt getrübt wird.

§ 479. *Eigenschaften.* Das kohlensaure Natron krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, ist farb- und geruchlos, enthält in 100 Theilen 21,81 Natron 15,43

Kohlensäure und 62,76 Wasser = $NaOCO^2 + 10 H^2O$, verwittert schnell in warmer Luft, wird weiss und zerfällt zu einem Pulver, welches nur noch 40 Proc. Wasser enthält, bei der Temperatur des siedenden Wassers verliert es allmählig alles Wasser, zieht es aber an der Luft zum Theil wieder an. Das krystallisirte Salz löst sich in 2 Theilen kalten Wassers, nicht in Weingeist auf; die Auflösung reagirt und schmeckt alkalisch, neutralisirt die Säuren und sauren Salze und zerlegt alle Salze mit erdiger und metallischer Basis.

Wässerige Lösungen von einfach-kohlensaurem Natron von nachstehenden Siedepunkten enthalten nach *Legrand* die darunter bemerkten Gewichtsquantitäten wasserleeres Salz in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,5°	103°	103,5°	104°	104,5	104,6°
	7,5.	14,4.	20,8.	26,7.	32,0.	36,8.	41,0	44,7.	47,9.	48,5. (gesätt.).

§ 480. *Erkennkung und Prüfung.* Man erkennt das kohlensaure Natron an dem Trockenbleiben an der Luft, der Leichtlöslichkeit in Wasser und dem starken Aufbrausen beim Zusatz einer Säure. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch die der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. durch Nichtgetrübtwerden der mit concentrirtem Essig übersättigten wässerigen Lösung beim Hinzutröpfeln von aufgelöstem essigsauren Blei — gegenfalls enthält es zu viel fremde Salze, als schwefelsaures und salzsaures Natron. Das chemisch-reine Salz darf nach der Uebersättigung mit Essig- oder Salpetersäure weder durch Silber- noch durch Barytsalz irgend eine Trübung erleiden.

NATRIUM OXYDATO-CARBONICUM ACIDUM.

$NaO\ H^2O\ 2\ CO^2 = 1053,617.$

Synonyme. Natrum carbonicum acidulum Ph. Bor., Natrum bicarbonicum, Bicarbonas natricus s. sodicus s. Sodae, Carbonas Sodae acidulus. *Bicarbonate de Soude, Carbonate de Soude saturé.* Doppeltkohlensaures Natron.

§ 481. *Bildung und Eigenschaften.* Man kann dieses Salz, welches übrigens gegenwärtig hinreichend rein zu sehr billigen Preisen in den Handel kommt, ganz in ähnlicher Weise, wie das entsprechende Kalisalz bereiten, nur dass man anstatt des Gemisches aus kohlensaurem Alkali und Kohle ein Gemeng aus 1 fein zerriebenem krystallisirten kohlensauren Natron und 3 wasserleerem Salz anwendet. Nach geschehener Absorption wird das Salz mit kleinen Quantitäten kalten reinen Wassers auf einem Trichter gewaschen, um das etwa noch vorhandene einfach-kohlensaure Natron und andere fremde Salze zu entfernen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Es erscheint in Gestalt von wasserhellen, geschobenen, vierseitigen Tafeln, in weissen, krystallinischen Rinden, oder als ein weisses, conglomerirtes Salzpulver, enthält in 100 Theilen 37,10 Natron, 52,25 Kohlensäure und 10,65 Wasser; es ist geruchlos, schmeckt mild alkalisch und bedarf über 12 Theile Wasser zur Auflösung. Die Auflösung reagirt auf Pflanzenfarben nur schwach alkalisch, trübt nicht Bittersalzlösung, wohl aber die Auflösungen der übrigen erdigen und metallischen Salze. Es erfordert nahe sein gleiches Gewicht (10,5 : 9,5) Weinsteinsäure zur

Sättigung. Die trockene Mischung aus beiden in den eben genannten Verhältnissen giebt das sogenannte alkalische Brausepulver (*Pulvis aërophorus alkalinus*).

§ 482. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das doppeltkohlensaure Natron an der erst beim Aufkochen unter starkem Aufbrausen erfolgenden Auflösung in 6 Theilen Wassers und der hierdurch erhaltenen, sehr alkalisch reagirenden, wasserhellen Flüssigkeit, worin Weinsteinsäure, im Uebermaasse zugesetzt, starkes Aufschäumen, aber gar keine Fällung verursacht. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch das der obigen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen:

b. durch vollständige Auflöslichkeit in 12 bis 14 Theilen reinen Wassers, durch Nichtgetrübtwerden dieser Auflösung beim Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser und dem Hervorbringen einer weissen Trübung beim Eintröpfeln in verdünnte Aetzsublimatlösung — eine braune Trübung verräth, wenn sie sogleich erfolgt, beigemengtes einfach- oder anderthalbkohlensaures Salz;

c. durch das Ausbleiben jeder Reaction beim Eintröpfeln von aufgelöstem salpetersauren Silber und salzsaurem Baryt in die vorher mit Salpetersäure übersättigte Auflösung.

NATRIUM OXYDATO-CHLORATUM.

Synonyme. Natrum chloratum s. chlorato-carbonicum. Soda chlorata s. chlorinata, Hypochloris natricus s sodicus. *Chlorure* ou *Hypochlorite de Soude.* Chlorsoda, Chlornatron, unterchlorigsaures Natron.

§ 483. *Bereitung und Eigenschaften.* Man bereitet dieses Mittel ganz in ähnlicher Weise, wie § 220 von der Bereitung des Chlorkalks im Kleinen angegeben, mit dem Unterschiede, dass man anstatt des Kalkhydrats an der Luft zerfallenes kohlensaures Natron anwendet. Das Produckt ist ein Gemeng aus doppelt-kohlensaurem Natron und Chlornatron (unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium) bildet ein weisses conglomerirtes Salzpulver von eigenthümlichem Geruche, liefert mit 8 Th. Wassers eine wasserhelle Flüssigkeit, welche auch unter dem Namen *Liqueur de Labarraque**) bekannt ist, Pflanzenfarben bleicht, Gerüche zerstört, die Fäulniss hemmt, beim Zusatz irgend einer Säure Chlor und Kohlensäure entwickelt, im Sonnenlichte so wie auch beim Aufkochen Sauerstoffgas entbindet und die Erd- und Metallsalze zerlegt, wobei im letzteren Falle das Metall meistens auf eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird. Man hat dieses Präparat auch *Natrum oxymuriaticum siccum* genannt, diese Benennung steht indess in keiner richtigen Beziehung zu der chemischen Constitution des Präparats und kann auch leicht eine Verwechselung desselben mit dem chlorsauren Natron, einem durchaus ganz verschiedenen Körper veranlassen.

---

*) Das flüssige Chlornatron (*Hypochlorite de Soude liquide*) des Pariser Codex, welches vorschriftsmässig durch Zerlegung von mit Wasser zerrührtem Chlorkalk mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bereitet wird, enthält kein oder doch nur wenig überschüssiges kohlensaures Alkali, soll aber, wie der flüssige Chlorkalk, sein doppeltes Volum Chlor enthalten, was sich in gleicher Weise, wie dort angegeben, ermitteln lässt.

§ 484. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das trockene Chlornatron an der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser, und an der Entwickelung von Chlorgas beim Zumischen irgend einer Säure. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus dem Vorhandensein der oben genannten physischen und chemischen Eigenschaften;

b. aus dem Klarbleiben der Auflösung beim Hinzumischen von aufgelöster schwefelsaurer Magnesia — ein Niederschlag würde einen Gehalt an einfach kohlensaurem Natron, folglich eine unvollkommene Sättigung mit Chlorgass verrathen.

NATRIUM OXYDATO-CHLORICUM.

$NaO\ Cl^2O^5 = 1333{,}550.$

Synonyme. Natrum chloricum, Chloras natricus s. sodicus s. Sodae. *Chlorate de Soude.* Chlorsaures Natron.

§ 485. *Bereitung.* Dieses Präparat, welches wohl auch zum Unterschiede von dem Vorhergehenden *Natrum oxymuriaticum crystallisatum* genannt wird, wird durch Wechselzersetzung von chlorsaurem Kali und doppeltweinsteinsaurem Natron bereitet. Zu diesem Behufe löst man 10 Theile Weinsteinsäure in doppelter Menge heissen Wassers auf, setzt dazu so lange von einer ebenfalls heissen Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in gleich viel Wasser, bis alle Säure neutralisirt ist (man wird ungefähr 18 bis 19 Th. vom Natronsalz bedürfen), löst nun in dieser neutralen Flüssigkeit noch 10 Theile Weinsteinsäure auf und vermischt endlich die also erhaltene Auflösung von zweifachweinsteinsaurem Natron noch siedend heiss mit einer ebenfalls siedend heissen Auflösung von 16 Theilen chlorsaurem Kali in der dreifachen Wassermenge. Man lässt erkalten, trennt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Weinstein, süsst diesen mit etwas kaltem Wasser aus, verdampft die Filtrate bis auf 32 Theile, vermischt hierauf die Lauge mit gleichviel alkoholisirtem Weingeist, lässt klären, filtrirt abermals und verdampft zur Krystallisation. Man erhält etwas über 12 Theile krystallisirtes chlorsaures Natron.

Der Vorgang bei beiden eben beschriebenen Prozessen ist folgender:

	Weinsteinsäure		Kohlensaures Natron		Kohlensäure		Saures weinsteinsaures Natron
a.	$2\,H^2O\,\overline{T}$	+	$NaO\,CO^2 + aq.$	=	CO^2	+	$NaO\,H^2O\,2\,\overline{T} + aq.$

	Chlorsaures Kali		Saures weinsteinsaures Natron		Saures weinsteins. Kali		Chlors. Natron
b.	$KO\,Cl^2O^5$	+	$NaO\,H^2O\,2\,\overline{T}$	=	$KO\,H^2O\,2\,\overline{T}$	+	$NaO\,Cl^2O^5$.

In ähnlicher Weise wie das chlorsaure Kali, durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Natron, kann das chlorsaure Natron nicht bereitet werden, weil es von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium nicht getrennt werden kann, da beide fast gleiche Löslichkeit besitzen.

§ 486. *Eigenschaften.* Das chlorsaure Natron besteht aus 29,31 Natron und 70,69 Chlorsäure, krystallisirt in farblosen Tetraëdern, schmeckt stechend, kühlend, ist in Wasser leicht, und auch in Weingeist löslich. Die Auflösung schmeckt kühlend-salzig, ist farb- und geruchlos, verhält sich gegen Reagenspapiere indifferent, wirkt weder farb- noch geruchzerstörend, und wird durch kein Reagens getrübt.

§ 487. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das chlorsaure Natron an der Krystallform, dem Funkensprühen beim Aufstreuen auf glühende Kohlen, und der beim Uebergiessen mit reiner Salzsäure stattfindenden gelben Färbung. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus der Auflöslichkeit in 4 Theilen rectificirten Weingeistes und der Indifferenz dieser Auflösung gegen salpetersaures Silber.

NATRIUM OXYDATO-HYDRICUM.

$NaO\,H^2O = 503{,}376$.

Synonyme. Natrum causticum, Hydras natricus s. sodicus s. Sodae, Soda caustica. *Soude caustique, Hydrate de Soude.* Aetznatron, caustisches Natron, Natronhydrat, Natriumoxydhydrat.

§ 488. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Aetznatron wird ganz in ähnlicher Weise wie das Aetzkali (§ 402) dargestellt, indem man für 1 Theil kohlensaures Kali 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron anwendet. Der Vorgang ist genau derselbe. Die bis zu einem spec. Gewichte von 1,33 eingekochte Lauge enthält nahe $24\frac{1}{2}$ Proc. Natron aufgelöst und führt den Namen Liquor Natri caustici s. Lixivium causticum minerale (Aetznatronlauge). Sie unterscheidet sich von der Aetzkalilauge dadurch, dass aufgelöste Weinsteinsäure im Ueberschuss dazugemischt, darin keinen krystallinischen Niederschlag hervorbringt. Im Uebrigen gilt davon, sowie vom trocknen Aetznatron, dasselbe, was in § 403 vom Aetzkali angegeben ist.

NATRIUM OXYDATO-HYPOSULFUROSUM.

$NaO\,S^2O^2\,5\,H^2O = 1555{,}63$.

Synonyme. Natrum hyposulfurosum, Soda hyposulfurosa, Hyposulfis natricus s. sodicus, Sulfis Sodae sulfuratus. *Hyposulfite de Soude, Sulfite sulfuré de Soude.* Unterschwefeligsaures Natron.

§ 489. *Bereitung und Eigenschaften.* *a.* 9 Theile vollkommen trocknes kohlensaures Natron und 5 Theile Schwefelpulver werden in einem irdenen Tiegel allmählig bis zum schmelzenden Fluss erhitzt, worauf man die Masse auf eine kalte Eisenplatte oder besser in eine eiserne Schaale ausgiesst, welche man darauf gut bedeckt. Die erkaltete Masse, aus schwefelsaurem Natron und Zweifach-Schwefelnatrium bestehend, wird zerstossen, in einem Glaskolben mit der doppelten Menge Wasser übergossen, durch gelinde Wärme das Auflösen unterstützt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird in eine Porzellanschaale gegossen und diese mit Papier bedeckt in einem trocknen Zimmer hingestellt. — Das Schwefelnatrium oxydirt sich allmählig durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft zu unterschwefligsaurem Natron, welches in grossen Krystallen anschiesst; das schwefelsaure Natron bleibt gelöst.

b. Man löst Schwefel bis zur Sättigung in erwärmter Aetznatronlauge auf, filtrirt, versetzt das Filtrat mit halb soviel Aetznatronlauge, als man zur Auflösung des Schwefels verbraucht hat und verfährt mit der so gewonnenen Lauge, welche ein Gemisch von unterschwefeligsaurem Natron und Zweifach-Schwefelnatrium enthält, wie im Vorhergehenden.

c. Ein Gemisch aus 32 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron, 64 Theilen Wasser und 4 Theilen Schwefel wird mit schwefeliger Säure bis zum Vorherrschen des Geruchs angeschwängert, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, dann aufgekocht und filtrirt, oder man leitet schwefelige Säure in eine Auflösung von Schwefel in Aetznatronlauge, filtrirt von dem ungelösten Schwefel ab, versetzt das Filtrat mit soviel Natron-Schwefelleberlösung, dass es etwas gelb gefärbt erscheint und lässt nun in gelinder Wärme verdunsten. Hierbei nimmt das entstehende schwefeligsaure Natron ebensoviel Schwefel auf, als es bereits enthält und verwandelt sich hierdurch in unterschwefligsaures Natron, nämlich:

Schwefeligsaures Natron		Schwefel		Unterschwefeligsaures Natron
$NaO\ SO^2$	+	S	=	$NaO\ S^2O^2$.

Das unterschwefeligsaure Natron bildet farblose wasserklare, rhombische Säulen mit Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten und einer auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzten schiefen Endfläche; sie enthalten in 100 Theilen 25,13 Natron 38,72 unterschwefelige Säure und 36,15 Wasser, sind geruchlos, in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich; die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter, hepatisch und bringt in Auflösungen von Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen-Niederschläge hervor. Der Silberniederschlag ist weiss (unterschwefeligsaures Silberoxyd) und schmeckt intensiv süss, wird aber allmählig schwarz, besonders beim Erwärmen. Dieser schwarze Niederschlag ist Schwefelsilber und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure. Die Auflösung des unterschwefeligsauren Natron löst Chlorsilber und Jodsilber in reichlicher Menge auf und die Flüssigkeit enthält neben Chlornatrium und Jodnatrium ein Doppelsalz aus unterschwefeligsaurem Natron und unterschwefeligsaurem Silberoxyd bestehend, dessen Auflösung durch Salzsäure nicht getrübt wird. — Die Auflösung des unterschwefeligsauren Natrons löst Jod ohne Färbung auf, indem dabei Jodnatrium und eine Verbindung von Natron mit einer eigenthümlichen Sauerstoffverbindung des Schwefels entsteht. (vgl. § 580).

§ 490. *Erkennung.* Man erkennt das unter-schwefeligsaure Natron an dem eben beschriebenen Verhalten gegen Silberlösung und ausserdem an den Erscheinungen, welche sich bei Zusatz von Salzsäure darbieten — es entwickelt sich schwefelige Säure, welche durch den Geruch erkennbar ist, und es wird Schwefel in Gestalt eines gelblichweissen Pulvers abgeschieden.

NATRIUM OXYDATO-NITRICUM.

$NaO\ N^2O^5 = 1067{,}939$.

Synonyme Natrum nitricum Ph. Bor., Nitras natricus s. sodicus s. Sodae, Nitrum cubicum s. quadrangulare s. rhomboidale. *Nitrate de Soude, Nitre cubique.* Salpetersaures Natron, cubischer Salpeter.

§ 491. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das salpetersaure Natron kommt im Districte Atakama in Peru in grosser Menge in mit Thon bedeckten Lagern von wechselnder Dicke vor und wird von hier aus unter dem Namen Chilisalpeter, Südseesalpeter in den Handel gebracht. Nicht selten enthält es nicht unbeträchtliche Einmengungen

von Kochsalz. Man reinigt es durch Auflösen in der doppelten Menge heissen Wassers, Filtriren der heissen Lösung und Erkaltenlassen.

Es krystallisirt in farblosen, wasserleeren, ausgebildeten Rhomboëdern, besteht in 100 Th. aus 36,6 Natron und 63,4 Salpetersäure, schmeckt kühlend, etwas bitterer als Kalisalpeter, verpufft auf glühenden Kohlen langsamer und mit rothgelber Flamme, wird in feuchter Luft nass und löst sich in drei Theilen kalten Wassers, auch etwas in wässerigem Weingeiste. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, neutral, wird durch kein Reagens getrübt. Die bei 15° R. gesättigte Lösung besitzt ein spec. Gew. = 1,3769 und enthält 46,81 Proc. Salz gelöst.

Wässerige Lösungen von salpetersaurem Natron von nachstehenden Siedepunkten enthalten nach *Legrand* die darunter bemerkten Gewichtsquantitäten Salz in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	9,3.	18,7.	28,2.	37,9.	47,7.	57,6.	67,7.	77,9.	88,3.	98,8.	109,5.	120,3

Siedepunkt:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	121°
	131,3.	142,4.	153,7.	165,2.	176,8.	188,6.	200,5.	212,6.	224,8. (gesättigt).

§ 492. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salpetersaure Natron an der Krystallform und dem Verpuffen auf glühenden Kohlen. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch die mit obigen Angaben übereinstimmenden physischen Eigenschaften;

b. durch die Indifferenz der wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür, kohlensaures Natron und essigsaures Blei. — Eine Trübung durch letzteres Reagens verräth einen zu grossen Gehalt an schwefelsauren und salzsauren Salzen.

NATRIUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.

$$2\,NaO + H^2O + P^2O^5 + 24\,H^2O = 4486{,}069.$$

Synonyme. Natrum phosphoricum Ph. Bor., Phosphas hydrico-natricus s. sodicus s. Sodae, Soda phosphorica s. phosphorata, Sal mirabile perlatum. *Phosphate de Soude.* Phosphorsaures Natron.

§ 493. *Bereitung.* 12 Pfund gepulverte weissgebrannte Knochen werden mit einer Mischung aus 10 Pfund concentrirter Schwefelsäure und 100 Pfund Wasser in einem irdenen Topf unter öfterem Umrühren einige Tage digerirt, das Ganze hierauf in einen Spitzbeutel gegossen und nach dem Abtropfen der Rückstand wieder mit Wasser angerührt und auf den Spitzbeutel zurückgegossen. Die saure Flüssigkeit wird in einem blanken kupfernen Kessel bis auf den 4ten Theil eingekocht, dann in einen irdenen Topf ausgegossen, schnell die filtrirte Abkochung von 1 Unze Aetzkali, 1 Unze Schwefel und 16 Unzen Wasser eingerührt und darauf das Ganze durch 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit giesst man die klare Flüssigkeit behutsam in ein anderes irdenes Gefäss ab, und bringt den aus Gyps, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik bestehenden Niederschlag auf ein Filtrum, wobei man ihn zuletzt mit Schwefelwasserstoffwasser aussüsssen kann. In die saure Flüssigkeit wird nun eine concentrirte heisse Auflösung von kohlensaurem Natron unter Umrühren eingetragen, so lange als noch Aufbrausen stattfindet oder bis die Mischung eine merkliche alka-

lische Reaction zeigt (man wird 20—22 Pfund krystallisirtes Salz bedürfen), darauf das Ganze in einen eisernen Kessel gegossen, aufgekocht und siedend heiss filtrirt. Der auf dem Seihetuche befindliche Rückstand wird mit heissem Wasser ausgesüsst. Setzt die Flüssigkeit beim Erkalten noch keine Krystalle ab, so muss sie in den wohlgereinigten Kessel zurückgegeben und abermals eingekocht werden, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Krystalle absetzt, worauf sie abermals heiss filtrirt und das Filtrat zum Krystallisiren hingestellt wird. Die Mutterlauge wird von Neuem concentrirt, die daraus beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle aber, so wie die nächst folgenden zusammen von Neuem in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers gelöst und durch Umkrystallisation vom eingemengten schwefelsauren Natron gereinigt. Sämmtliche Krystalle werden in ein Seihetuch von gebleichter Leinwand gesammelt und in einem Spansieb ausgebreitet an der Luft getrocknet, worauf man sie in einem wohlverbundenen Glase, am besten im Keller, aufbewahrt, da sie sonst sehr leicht verwittern. Sie werden etwas mehr betragen, als man kohlensaures Salz verbraucht hat.

§ 494. *Eigenschaften.* Das also gewonnene phosphorsaure Natron bildet, wenn es unter den gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei einer Temperatur unter + 31°, krystallisiren gelassen wird, farb- und geruchlose, durchsichtige, geschobene, vierseitige Säulen, enthält in 100 Theilen 16,65 Natron, 19,20 Phosphorsäure, 64,15 Wasser = $2\,NaO + P^2O^5 + 25\,H^2O$, schmeckt rein salzig, verwittert stark an der Luft unter Verlust von 5 MG. oder 12,83 Proc. Wasser; bei einer Temperatur, welche die Wärme des siedenden Wassers noch nicht erreicht, verliert es 61,60 Procent oder 24 MG. Wasser, ohne dadurch in seinem übrigen chemischen Verhalten irgend eine Veränderung zu erleiden, denn löst man es von Neuem in Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man das ursprüngliche Salz mit 25 MG. Wasser wieder. Erhitzt man jedoch das Salz allmälig bis zum Glühen, so geht endlich auch das 25ste MG. Wasser fort und das Salz hat nun hierdurch ein anderes chemisches Verhalten erlangt.

Es krystallisirt nach dem Auflösen in siedend heisssem Wasser, während des Erkaltens in einer ganz andern Form, und bindet dabei nur 40,12 Proc. oder 10 MG. Wasser, verwittert auch nicht mehr in der Luft. Das gewöhnliche (ungeglühte) phosphorsaure Natron giebt mit Silberlösung einen citrongelben Niederschlag ($= 3AgO + P^2O^5$) von phosphorsaurem Silberoxyd, worin die 2 MG fixer Basis und das 25 MG. Wasser des Natronsalzes durch 3 MG. Silberoxyd ersetzt sind, hierbei wird die Flüssigkeit nothwendiger Weise sauer. Das geglühte phosphorsaure Natron ($2NaO + P^2O^5$) giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag ($2AgO + P^2O^5$) und die Flüssigkeit bleibt neutral. Ein dem geglühten phosphorsauren Natron entsprechendes Salz wird auch unmittelbar erhalten, wenn *b* Phosphorsäure (S. 110.) mit kohlensaurem Natron neutralisirt wird, *Berzelius* nennt es daher *b* phosphorsaures, und das gewöhnliche *c* phosphorsaures Natron; man hat ersteres auch in Bezug auf seine Entstehung durch Glühen des letztern pyrophosphorsaures Natron genannt. Wird zur Auflösung einer bestimmten Menge des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons noch einmal so viel Phosphorsäure zugesetzt, als es schon enthält, und die Lösung zum Krystallisiren verdunstet: so entstehen grosse regelmässige Krystalle, deren Zusammensetzung den Verhältnis-

sen $NaOP^2O^5 + 4H^2O$ entspricht; bei + 100° verliert es allmälig die Hälfte dieses Wassers. Beide, das krystallisirte und das verwitterte Salz geben mit Silberlösung denselben gelben Niederschlag, wie das gewöhnliche phosphorsaure Salz, nämlich $3AgO + P^2O^5$. Wird aber die Erhitzung bis gegen 200° gesteigert, so verliert es noch ein drittes MG. Wasser, und es bleibt $NaOP^2O^5 + H^2O$, welches in Silberlösung denselben weissen Niederschlag wie b phosphorsaures Natron, nämlich $2AgO + P^2O^5$ erzeugt; seine Auflösung kann sehr stark concentrirt werden, ohne dass es krystallisirt, und hinterlässt nach völligem Verdunsten eine weisse spröde Salzkruste. Wird dieses Salz nun noch weiter erhitzt, so dass es fast glüht, so verliert es vollends alles Wasser, und ist nun $NaOP^2O^5$ geworden, welches unter diesen Verhältnissen in Wasser völlig unlöslich ist. Treibt man jedoch die Erhitzung so weit, bis es zu einem klaren farblosen Glase geschmolzen ist, so hat es seine Löslichkeit in so hohem Grade wieder erlangt, dass es sogar an der Luft zerfliesst, die Lösung ist neutral oder reagirt nur höchst unbedeutend sauer, und giebt mit Silberlösung einen klebrigen Niederschlag, welcher $AgOP^2O^5$ ist. Beim Verdunsten bildet die Auflösung zuerst eine klebrige, terpentinartige Masse, und bei weiterem Eintrocknen einen durchsichtigen gummiartigen Körper, welcher bei weiterem Erhitzen zuerst in die unlösliche und dann in die lösliche Modification übergeht. Wird die Auflösung mit kaustischem Natron versetzt und sodann damit gekocht, so wird letzteres doch nicht assimilirt, wie dadurch bewiesen wird, dass Barytwasser in das Gemisch getropft, als Niederschlag $BaOP^2O^5$ giebt. Hat man aber so viel Alkali zugesetzt, als dem Zweifachen des darin schon vorhandenen entspricht, lässt dann das Gemisch eintrocknen, und erhält es in einer scharfen Sandbadhitze, so wird das Alkali assimilirt, und man erhält bei der Behandlung mit Wasser und Verdunsten der Auflösung Krystalle, deren Zusammensetzung den Verhältnissen $3NaO + P^2O^5 + 24H^2O$ entspricht, also c phosphorsaures Natron, worin das 25ste MG. Wasser durch 1 Aequivalent fixer Basis ersetzt ist. Es giebt mit Silberlösung denselben gelben Niederschlag. Es kann übrigens auch mittelst des gewöhnlichen c phosphorsauren Natrons dargestellt werden, wenn man dessen Lösung mit überschüssigem Aetznatron versetzt, rasch bis zum Erscheinen einer Salzkruste eindampft und die Lauge nun langsam erkalten lässt, wobei das Salz in feinen prismatischen Krystallen anschiesst, und eine Mutterlauge hinterlässt, die fast nur Aetznatron enthält. — Diese merkwürdigen Verhältnisse zwischen Phosphorsäure, Natron und Wasser sind zum Theil durch *Clarke* und *Stromeier* ermittelt, am vollständigsten aber durch *Graham* erforscht worden; sie beweisen, dass die Verbindung aus 2P + 5O in dreifacher Art, als ein-, zwei- und dreibasische Säure sich gestalten kann, je nachdem wahrscheinlich die kleinsten Theilchen der constituirenden Elemente einander mehr oder weniger genähert sind. — Lässt man das officinelle phosphorsaure Natron an einem Orte, dessen Temperatur nicht unter + 31° sinkt, krystallisiren, so krystallisirt ein Salz in graden rhombischen Säulen mit nur 17 MG. Wasser, von dem 16 MG. bei + 100 entweichen, das 17te aber, welches dem 25sten in dem gewöhnlichen Salz entspricht, erst bei anfangendem Glühen fortgeht.

Das officinelle phosphorsaure Natron löst sich in 4 Theilen kalten Wassers, nicht in Weingeist. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, reagirt gegen Pflanzenfarben schwach alkalisch und wird durch alle erdige und metallische Salze getrübt.

Wässerige Lösungen von phosphorsaurem Natron von nachstehenden Siede-

punkten enthalten nach *Legrand* die darunter bemerkten Quantitäten vollkommen verwitterten Salzes in 100 Theilen Wasser gelöst:

Siedepunkt:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,5°	103°	103,5°	104°	104,5°	105°	106°	
	11,0.	21,0.	31,0.	40,8.	50,3.	59,4.	68,1.	76,4.	84,2.	91,5.	105,0.	
Siedepunkt:	106,6°											
	111,6 (gesättigt).											

§ 495. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das phosphorsaure Natron an der äussern Krystallform, dem eigelben Niederschlage, welchen es in Silberlösung verursacht, endlich daran, dass es beim Erhitzen auf dem Oehre eines Platindrathes über der Weingeistlampe zu einer durchsichtigen Perle schmilzt, welche beim Erkalten milchweiss wird, und nun in Silberlösung einen weissen Niederschlag bewirkt. — Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. an der rein weissen Farbe;

b. an der vollkommenen Auflöslichkeit in 4 Theilen reinen Wassers;

c. an dem Nichtgetrübtwerden der durch einen Zusatz von Salpetersäure sauer gemachten Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser und durch essigsaures Blei.

NATRIUM OXYDATO-SULFURICUM.

$NaO\ SO^3 + 10\ H^2O = 2016{,}858.$

Synonyme. Natrum sulfuricum, Sulfas natricus s. sodicus s. Sodae, Sal mirabile Glauberi, Alkali minerale vitriolatum. *Sulfate de Soude, Sel de Glauber.* Schwefelsaures Natron, Glauber's Salz.

§ 496. *Bildung und Eigenschaften.* Das schwefelsaure Natron kommt natürlich vor und wird bei vielen chemischen Prozessen, besonders bei der Salzsäure- und Salpetersäurebereitung als Nebenproduct gewonnen und dann durch Umkrystallisiren gereinigt. — Es bildet farb- und geruchlose, wasserhelle, vier- und sechsseitige gestreifte Säulen, welche in 100 Theilen 19,24 Natron, 24,76 Schwefelsäure und 56,00 Wasser (10 MG.) enthalten, schmeckt kühlend, bitterlich, zerfällt in warmer Luft zu einem blendend weissen, lockeren Pulver, löst sich in 8 Theilen eiskaltem, in 3 Theilen Wasser von mittler Temperatur und in weniger als $\frac{1}{3}$ von 33°; darüber hinaus nimmt die Löslichkeit wieder ab. Lässt man eine bei + 33° gesättigte Lösung in einer Temperatur von 33° bis 40° stehen, so krystallisirt wasserleeres Salz heraus in grossen durchscheinenden graden rhombischen Säulen und rhombischen Oktaëdern, die in feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser und unter Veränderung der Form undurchsichtig werden. In Weingeist von 0,85 und darunter ist das Glaubersalz unlöslich; Alkohol von 0,872 löst, bei + 12° bis 15°, auf 1000 Theile nur 0,7 Theile davon auf, und 1000 Theile Alkohol von 0,905 lösen 3,8 Theile auf. (Anthon.) Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral und wird durch Baryt-, Kalk- und Bleisalze gefällt. — Es existirt ausserdem noch ein Salz mit 8 MG. Wasser.

§ 497. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Glaubersalz als solches theils am äusseren Ansehen, theils an dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Barytsalze, kohlensaures Kali und Weinsteinsäure. Ersteres Reagens verursacht einen weissen, in freier Säure unlöslichen Niederschlag, das zweite und dritte sind ohne Wirkung. — Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollkommenen Auflöslichkeit in reinem Wasser zu einer geruch- und farblosen neutralen Flüssigkeit, welche

b. durch Schwefelwasserstoffwasser, durch Schwefelammonium und kohlensaures Kali keine Färbung oder Trübung erleidet und durch essigsaures Silberoxyd entweder gar nicht, oder nur unbedeutend weiss getrübt wird.

§ 498. *Sal Thermarum Carolinarum* (Sal carolinense, *Sel de Carlsbad,* Karlsbader Salz). Dieses Salz wird in Karlsbad durch Verdunsten von Sprudelwasser durch die Wärme des abfliessenden Wassers selbst gewonnen. Die Verdampfung geschieht in kupfernen Kesseln; zuerst schlagen sich die schwer löslichen, nur durch die freie Kohlensäure aufgelöst erhaltenen Stoffe in Verbindung mit etwas Glaubersalz als Pfannenstein nieder, und aus der concentrirten Salzlauge krystallisirt endlich Glaubersalz mit einem geringen Antheil von kohlensaurem Natron und Kochsalz gemengt. Der grössere Theil des kohlensauren Natrons und des Kochsalzes bleibt in der Mutterlauge und wird weggegeben. Dasselbe geschieht mit dem Pfannenstein. Es ist sonach ein Irrthum, wenn angegeben wird, dass die Bestandtheile des Sprudelwassers auch Bestandtheile des Salzes sind, denn in solchem Falle könnte dieses mit Wasser nicht eine klare Auflösung geben, wie es wirklich der Fall ist. — Ein grosser Theil des im Handel vorkommenden Salzes wird künstlich bereitet durch Krystallisirenlassen einer filtrirten Auflösung von 8 Th. Glaubersalzes, 1 Theil kohlensauren Natrons und $\frac{1}{4}$ Th. Kochsalzes.

NATRIUM STIBIATO-SULFURATUM.

$$3\ NaS + Sb^2S^3 + 15\ H^2O = 5782,10.$$

Synonyme. Sulfostibias natricus s. sodicus. *Sulfostibiate de Soude.* Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, Natriumsulfantimoniat, Goldschwefelsalz, *Schlippe*'sches Salz.

§ 499. *Bereitung.* Dieses Präparat, welches unter obigem Namen von der Pharmacopöa slesvico-holsatica unter die officinellen Zubereitungen aufgenommen worden, verdient gewiss wegen seiner constanten Zusammensetzung und Leichtlöslichkeit in Wasser vor allen übrigen Schwefelantimon haltigen Präparaten ähnlicher Art als Heilmittel den Vorzug. Man bereitet es folgendermaassen:

a. auf nassem Wege. Man übergiesst in einem eisernen Kessel 2 Theile gebrannten Kalk mit einer zum Löschen desselben hinreichenden Menge Wassers und bedeckt den Kessel. Sobald der Kalk zum Brei zerfallen ist, fügt man noch 40 Theile Wasser und 2 Theile Schwefel zu und kocht bis zur vollständigen Auflösung des Schwefels, was unter Bildung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk stattfindet, welcher letztere aber während des Kochens in Schwefel und unlöslichen schwefeligsauren Kalk zerfällt, so dass Zweifach-Schwefelcalcium entsteht, nämlich:

Calciumoxyd		Schwefel		Schwefligsaurer Kalk		Schwefelcalcium
$3\ CaO$	$+$	$5\ S$	$=$	$CaO\ SO^2$	$+$	$2\ CaS^2$.

Man bedeckt den Kessel, lässt den Inhalt sich klären, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und sammelt den Bodensatz

(aus schwefeligsaurem Kalk und den unlöslichen fremden Gemengtheilen des angewandten Aetzkalis bestehend) in einem Seihetuche; zu der klaren Schwefelcalciumlösung fügt man jetzt eine heiss bereitete Lösung von 6 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron, wobei durch Wechselzersetzung Zweifach-Schwefelnatrium und kohlensaurer Kalk entsteht. Man giesst das ganze Gemisch noch heiss in einen erwärmten irdenen Ballon oder sonstiges passendes Gefäss, verschliesst dasselbe luftdicht und lässt absetzen. Die abgeklärte Lauge wird mittelst eines Hebers in den wohlgereinigten Kessel abgelassen und der Bodensatz auf einem Seihetuche abtropfen gelassen. — Die Lauge wird zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Kochen zwei Theile höchst fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon eingetragen, das Gemisch soweit eingekocht, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Krystalle absetzt, hierauf siedend heiss filtrirt, dem Filtrat etwas Aetznatronlauge zugesetzt, um die Abscheidung von Kermes zu verhindern, und erkalten gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden gesammelt schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefässse aufbewahrt. — Bei diesem letzten Prozesse verwandelt sich das antimonige Sulfid auf Kosten des Zweifach-Schwefelnatriums in Antimonsulfid, welches nun mit dem theilweise entschwefelten Schwefelnatrium sich zu einem Schwefelsalz vereinigt. Aus der Mutterlauge, welche zum grössten Theile aus höher geschwefeltem Schwefelnatrium und unterschwefligsaurem Natron besteht, kann man noch eine erhebliche Menge des Präparats gewinnen, wenn man sie nach Hinzufügung des Filters, worin das ungelöst gebliebene Schwefelantimon zurückgeblieben ist, zur Trockne eindampft, die Salzmasse in einem irdenen Tiegel schmilzt, dann ausgiesst, das Erstarrte pulvert, in kaltem Wasser löst und die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft.

b. auf trocknem Wege. Man bereitet ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen wasserleerem Glaubersalz und Schwefelantimon und $\frac{1}{4}$ fein gepulverter Kohle, erhitzt dieses in einem irdenen Tiegel bis zum ruhigen Fluss und erhält es dabei $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch. Man giesst die flüssige Masse auf ein kaltes Eisen, sondert nach dem Erkalten das reducirte Metall ab, pulvert das übrige, kocht es mit Wasser und verfährt mit der Lauge wie im Vorhergehenden. Bei diesem Processe wird das schwefelsaure Natron durch die Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, wodurch zuerst unterschwefelantimonigsaures, und dann durch Abscheidung eines Theiles des Metalls schwefelantimonsaures Salz entsteht, nämlich:

Schwefelsaures Natron		Schwefelantimon		Kohle.		Schlipp'sches Salz
$9\ NaO\ SO^3$	+	$5\ Sb^2\ S^3$	+	$36\ C$	=	$3\ (3\ Na\ S + Sb^2\ S^5)$
		Antimonmetall		Kohlenoxyd		
	+	$4\ Sb$	+	$36\ CO.$		

Anstatt des wasserleeren schwefelsauren Natrons kann man auf die doppelte Menge trocknen kohlensauren Natrons $\frac{2}{3}$ soviel Schwefel, aber nur halb soviel Kohle, als in den obigen Verhältnissen angegeben, nehmen und im Uebrigen in gleicher Weise verfahren. Der Vorgang ist dann folgender:

Kohlensaures Natron		Schwefelantimon		Schwefel		Kohle		Schlipp'sches Salz
$3\ NaO\ CO^2$	+	$Sb^2\ S^3$	+	$5\ S$	+	$3\ C$	=	$(3\ NaS + Sb^2S^5)$

Kohlenoxydgas		Kohlensäure
+ $3\ CO$	+	$3\ CO^2$.

Noch vortheilhafter ist es, wenn man, ohne Kohle anzuwenden, zuerst das kohlensaure Natron (28 Th.) und den Schwefel (14 Th.) zusammenschmilzt und, nachdem alles Aufschäumen aufgehört hat, das feingepulverte Schwefelantimon (22 Th.) einbringt, wobei man mit einem hölzernen Stabe umrührt. Sobald alles wieder flüssig geworden, entfernt man den Tiegel vom Feuer, lässt erkalten, pulvert die erstarrte Masse, kocht das Pulver mit Wasser aus und verfährt im Uebrigen wie im Vorhergehenden. In der Mutterlauge bleibt $\frac{1}{4}$ des angewandten kohlensauren Natrons im Zustande von Glaubersalz zurück, nämlich:

a. $4\ NaO\ CO^2 + 6\ S = (NaOSO^3 + Na^3\ S^5) + 4\ CO^2$

b. $(NaOSO^3 + Na^3S^5) + Sb^2\ S^3 = (NaOSO^3 + Sb^2S^5\ 3\ NaS)$.

§ 500. *Eigenschaften.* Das gewonnene Salz ist eine Verbindung von höchstgeschwefeltem Schwefelantimon (Goldschwefel), Schwefelnatrium und Wasser, worin das Schwefelantimon die Rolle der Säure und das Schwefelnatrium die Rolle der Basis spielt, also ein wirkliches Schwefelsalz $= 3\ NaS + Sb^2S^5 + 15\ H^2O$. Es krystallisirt in farblosen, dreiseitigen Pyramiden, welche wohl zuweilen etwas gelblich oder grünlich gefärbt erscheinen, ist in gleichviel heissem und 3 kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich; besteht in 100 Theilen aus 45,29 Goldschwefel, 25,55 Schwefelnatrium und 29,16 Wasser. Es wird durch Säuren und saure Salze unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung eines orangerothen Niederschlages zerlegt; mit Metallsalzen in gegenseitige Berührung gebracht, findet eine wechselseitige Zerlegung statt.

NICOTINUM.

$\overset{*}{N}i = C^{10}H^{10}N^{12} = 1035{,}4$.

Synonyme. Nicotinum. *Nicotine.* Nicotin.

§ 501. *Vorkommen und Bereitung.* Nicotin bezeichnet ein in den Blättern und Samen von Nicotiana Tabacum enthaltenes organisches Alkali, welches in ausgezeichnetem Grade die narcotischen Eigenschaften des Tabaks in sich vereinigt. Man stellt es dar durch Destillation von trocknen Tabaksblättern mit $\frac{1}{12}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wassers. Der Rückstand wird noch wiederholt mit einem Zusatze von Wasser destillirt, bis er nicht mehr scharf schmekt. Die Destillate werden mit Schwefelsäure gesättigt, bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Kalilauge versetzt und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wiederholt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeckt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und der Aether bei gelinder Wärme abdestillirt.

Das rückständige bräunliche gefärbte Nicotin wird vorsichtig im Chlorcalciumbade rectificirt.

§ 502. *Eigenschaften.* Das Nicotin ist im reinsten Zustande flüssig, durchsichtig, farblos, besitzt einen scharfen, unangenehmen Geruch, scharfen, brennenden, lange Zeit anhaltenden Geschmack, erleidet an der Luft eine allmälige Zersetzung, und färbt sich dunkel. In verschlossenen Gefässen erhitzt, lässt es sich überdestilliren. Es kann mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse gemischt werden, ebenso mit fetten, aber weniger mit ätherischen Oelen. Von concentrirten Säuren wird es zersetzt, verdünnte werden davon vollständig neutralisirt. Die gebildeten Salze sind in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, zum Theil krystallisirbar, besitzen einen brennenden Tabaksgeschmack und werden durch Platin- und Quecksilberchlorid gefällt; der Platinniederschlag entsteht aber nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. Sie wirken sehr giftig.

OXYGENIUM.

O = 100.

§ 503. *Geschichte.* Das Oxygen ist der auf der Erde am häufigsten vorhandene Körper, er ist zu $\frac{1}{4}$ dem Gewichte nach, zu $\frac{1}{5}$ dem Volum nach in der Luft und zu $\frac{8}{9}$ dem Gewichte nach im Wasser enthalten, und macht ausserdem einen Bestandtheil der meisten Mineral-, Pflanzen- und Thierkörper aus, so dass man wohl annehmen kann, der dritte Theil des ganzen Erdkörpers, so weit dessen Zusammensetzung bekannt ist, sei Sauerstoff. Ungeachtet dieser grossen Verbreitung des Oxygens in der Natur und der wichtigen Rolle, welche er darin spielt, ist es als selbstständiger Körper erst seit etwa 70 Jahren bekannt.

Priestley in England und *Scheele* in Schweden lernten es beide, unabhängig von einander, im Jahre 1774 kennen und erforschten mehrere von seinen Eigenschaften. *Lavoisier* prüfte bald darauf die gemachte Entdeckung, bestätigte sie und ermittelte mit seltenem Forschungsgeiste die wichtigen Beziehungen dieses Körpers zur leblosen und zur lebendigen Natur.

Priestley hatte den neuen Körper dephlogistisirte Luft (Aër dephlogisticatus) genannt; *Scheele* nannte ihn Feuerluft (Aër igneus), noch Andere belegten ihn mit dem Namen Lebensluft (Aër vitalis). Das Prädikat Luft bezieht sich auf den luftförmigen Aggregationszustand desselben. Dephlogistisirt heist so viel als entbrennstofft, und steht in Beziehung zu der zur Zeit *Priestley's* herrschenden Theorie der Verbrennung, welcher zu Folge ein brennbarer Körper die Verbindung eines eigenthümlichen Substrats mit Brennstoff (Phlogiston) sein sollte, welcher Brennstoff eben bei der Verbrennung unter der Erscheinung von Feuer aus dem brennenden Körper in die umgebende Luft entweiche und diese phlogistisire. Die Wirksamkeit der Luft bei der Verbrennung beruhte nach dieser Theorie daher lediglich in ihrer Fähigkeit das aus dem brennenden Körper entweichende Phlogiston aufzunehmen, und zwar nahm man an, dass diese Fähigkeit um so grösser sei, je weniger die Luft, innerhalb welcher die Verbrennung vor sich geht, selbst Phlogiston enthalte. Der neue luftförmige Körper, an welchem *Priestley* eine so eminente Fähigkeit, den Verbrennungsprocess zu unterhalten, erkannt hatte, musste demnach eine sehr phlogistonarme oder dephlogistisirte Luft sein. Aus gleichem Grunde wählte *Scheele* den Namen Feuerluft. Der

Name Lebensluft wurde von *Condorcet* angenommen, um dadurch die wichtige Rolle zu bezeichnen, welche dieser Körper im Lebensprocesse der Menschen und Thiere spielt.

Lavoisier verwarf die Lehre vom Phlogiston, erklärte vielmehr die Verbrennung als das Resultat einer unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich gehenden Absorption eines Theils der Luft seitens des verbrennenden Körpers und bewies die Richtigkeit dieser Erklärung dadurch, dass er nachwies, dass die Luft während der Verbrennung zum Theil verschwindet, der verbrannte Körper aber grade um so viel an Gewicht zunimmt, als die Luft an Gewicht abgenommen hat. Da er nun fand, dass viele von den Körpern, welche aus der Verbrennung brennbarer Körper hervorgehen, Säuren sind, so glaubte er daraus den Schluss ziehen zu können, dass der hierbei absorbirte Theil der Luft ein nothwendiger Bestandtheil aller Säuren sei und nannte ihn demgemäss Oxygen, d. h. säureerzeugender Stoff, oder abgekürzt, Sauerstoff, welcher Namen auch üblich geblieben ist, obgleich jene Folgerung *Lavoisier's* in solcher Ausdehnung sich keinesweges bestätigt hat.

§ 504. *Gewinnung.* Obwohl der Sauerstoff in so grosser Menge in der Luft sich vorfindet, so ist es doch nicht möglich, ihn daraus unmittelbar in reiner Form abzusondern, weil wir keine Mittel besitzen, welche den Stickstoff absorbirten und den Sauerstoff rein zurückliessen. Dagegen kann derselbe aus mehren seiner Verbindungen schon durch blosse Erhitzung ganz oder theilweise ausgetrieben und auf diese Weise ausser aller Verbindung und Vermengung mit anderen wägbaren Körpern gewonnen werden. Zu diesen sauerstoffhaltigen Körpern gehören unter andern die Oxyde der edlen Metalle (z. B. Silber- und Quecksilberoxyd), die Metallhyperoxyde (z. B. Manganhyperoxyd), die chlorsauren Salze. Man bedient sich besonders dieser letzteren und zwar vorzugsweise des chlorsauren Kalis (§ 399), um reines Sauerstoffgas behufs chemischer und anderweitiger Versuche darzustellen.

In einer kleinen Retorte, welche durch ein Gasleitungsrohr mit einem pneumatischen Apparat verbunden ist, erhitzt man über der Weingeistlampe etwa 250 Gran chlorsaures Kali bis zum Glühen. Das chlorsaure Kali schmilzt und zersetzt sich rasch in überchlorsaures Kali, Chlorkalium und Sauerstoff.

Chlorsaures Kali		Überchlorsaures Kali		Chlorkalium.		Sauerstoff
$2\,KO\,Cl^2O^5$	=	$KO\,Cl^2O^7$	+	$K\,Cl^2$	+	$4\,O$.

Das Sauerstoffgas entweicht in Blasen durch das Wasser der pneumatischen Wanne, und kann in übergestürzten, mit Wasser angefüllten Flaschen aufgefangen werden. Sobald das gesammte chlorsaure Kali die eben erwähnte Zersetzung erlitten hat, hört die Gasentwickelung auf, beginnt aber von Neuem, so wie die Erhitzung gesteigert wird, indem das überchlorsaure Kali durch die höhere Hitze ebenfalls zerlegt wird und in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt, in welchem Falle man den ganzen Sauerstoffgehalt des chlorsauren Kalis gewinnt, nämlich 39 Procente oder von 250 Gran nahe eben soviel Kubikzoll oder nahe $4\frac{1}{2}$ Preuss. Quart.

Die eben beschriebene Operation wird sehr erleichtert, man bedarf einer weit geringeren Erhitzung und vermeidet das starke Aufschäumen und ebenso die Bildung einer Decke von erstarrtem Chlorkalium, zwei Umstände, welche leicht ein Zerspringen der Retorte nach sich ziehen, wenn man das chlorsaure Kali mit seinem gleichen Gewichte Braun-

steinpulver oder Kupferoxyd mengt. Unter diesen Verhältnissen geht die Zersetzung sehr regelmässig, mit gleicher Raschheit und ohne Bildung von überchlorsaurem Kali vor sich.

§ 505. *Eigenschaften.* Der Sauerstoff erscheint im reinsten Zustande als eine permanent luftförmige, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, deren eigenthümliche Schwere sich zu der der Luft = 1,1026 : 1, und zu der des Wassers = 1 : 686 verhält, 1 Kubikfuss davon wiegt sonach $676\frac{1}{8}$ Grane; 100 Kubikzolle wiegen, bei 28 Zoll Barometerstand und 0° Wärme, $39\frac{1}{8}$ Grane. Vom Wasser wird es nur in geringer Menge, nämlich $\frac{1}{15}$ dem Volum nach, aufgelöst. Die für das Leben im Allgemeinen wichtigsten Functionen des Sauerstoffgases werden übrigens am treffendsten durch die demselben beigelegten Prädicate: Feuerluft und Lebensluft bezeichnet.

Der Sauerstoff ist in der That die wichtigste Quelle des irdischen Feuers, denn der grösste Theil der im gewöhnlichen Leben vorkommenden Verbrennungserscheinungen geschehen unter dem Einflusse des Sauerstoffs, d. h. sie werden durch eine unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich gehende Vereinigung brennbarer Körper mit Sauerstoff bedingt. Solche gleichzeitige Licht- und Wärmeentwickelung ist aber eben das, was wir Feuer nennen. Je grösser bei irgend einem unter dem Einflusse des Sauerstoffs stattfindenden Verbrennungsprozesse, die Menge des absorbirten Sauerstoffs, und je weniger expandirt das Produkt der Verbrennung, desto grösser ist die entwickelte Wärmemenge; je kürzer die Zeit und je kleiner der Raum, innerhalb welchen eine bestimmte Gewichtsmenge Sauerstoff verzehrt wird, desto intensiver ist das Feuer, desto kräftiger ist seine Wirkung. Diese Zeitdauer ist aber um so kürzer, der Raum um so kleiner, je reiner und dichter das mit dem brennenden Körper in Berührung stehende Sauerstoffgas, daher das intensivere Verbrennen in reinem Sauerstoffgase und in dem mittelst des Löthrohres hervorgebrachten verdichteten Luftstrom, als in der atmosphärischen Luft, worin das Sauerstoffgas gleichsam um das Vierfache expandirt ist; daher das intensivere Verbrennen in der atmosphärischen Luft in geringer Höhe über der Meeresfläche, als auf hohen Bergen. Beim Verbrennen in der Luft wird ausserdem noch ein grosser Theil der entwickelten Wärme durch das Stickgas absorbirt, in Folge der Expansion, welche es erleidet, daher die viel höhere Temperatur, welche erzielt wird, wenn das Feuer, anstatt mit kalter, mit warmer Luft angefacht wird.

Das Entbrennen findet in den wenigsten Fällen bei unmittelbarer Berührung des brennbaren Körpers mit Sauerstoffgas statt, sondern es setzt in dem brennbaren Körper eine gewisse Temperatur voraus, unterhalb welcher keine Entzündung eintritt. Diese Temperatur ist für verschiedene Körper verschieden, so entzündet sich Phosphorwasserstoffgas schon weit unter 0°, Phosphor bei + 60°, Schwefel bei ungefähr 300° und Wasserstoffgas entzündet sich erst bei einer der Weissglühhitze nahen Temperatur *). Das zum Entbrennen nöthige

*) Je dichter, oder, was dasselbe ist, je weniger expandirt das Sauerstoffgas ist welches dem verbrennlichen Körper dargeboten wird, um so niedriger kann die Temperatur sein, bei welcher die Vereinigung vor sich geht. Sehr poröse

Vorerwärmen nennt man gewöhnlich das Anzünden oder Anstecken. Der zur Entzündung eines brennbaren Körpers nöthige Wärmegrad ist meistens bedeutend niedriger, als der durch die Verbrennung entwickelte, so dass der einmal entzündete Körper nachher zum Fortbrennen hinreichend erwärmt bleibt, wenn nicht durch das Medium, innerhalb welchem die Verbrennung vor sich geht, so viel Wärme absorbirt wird, dass dadurch eine Abkühlung unter dem Verbrennungspunkt verursacht werden kann; dann hört entweder das Verbrennen auf, oder es findet nur unvollständig statt, letzteres nämlich, wenn der brennbare Körper verschiedene Verbrennungsgrade (Oxydationsstufen) besitzt, oder wenn derselbe zusammengesetzt ist, und dessen Bestandtheile eine verschiedene Temperatur zum Fortbrennen erfordern. Der leichter brennbare und beim Verbrennen die grössere Wärmemenge entwickelnde Bestandtheil verbrennt, während der schwieriger und mit geringerer Wärmeentwickelung verbrennende unverbrannt sich aus-

oxydationsfähige Substanzen, welche in Berührung mit der Luft Sauerstoffgas in ihren Poren condensiren, erleiden daher schon bei gewöhnlicher Temperatur eine allmälige Oxydation. Wird z. B. Dammerde (ein Gemeng aus unorganischen Mineralsubstanzen und in Verwesung begriffenen organischen Ueberresten) mit atmosphärischer Luft eine Zeitlang eingeschlossen, so verschwindet allmälig alles Sauerstoffgas der Luft, und wird durch Kohlensäuregas ersetzt. Das Sauerstoffgas wurde nämlich durch die poröse organische Substanz condensirt, und so dem leicht verbrennlichen Wasserstoff derselben in einem Zustande dargeboten, welcher einer chemischen Vereinigung günstig war; die ternäre, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende, organische Substanz erleidet eine Entmischung in Kohlensäure und Wasserstoff, welcher durch den, die Entmischung veranlassenden, Sauerstoff zu Wasser oxydirt wird. Dieser Oxydationsprocess schreitet um so rascher fort, je grösser die Masse der porösen Substanz, und ein je schlechterer Wärmeleiter dieselbe ist, indem die in Folge der Oxydation frei werdende Wärme sich darin als freie Wärme anhäuft, und so natürlicherweise den Verbrennungsprocess beschleunigt, und zwar zuweilen bis zu dem Grade, dass aus einem dunkeln Verbrennen ein feuriges wird. Enthält das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft ein anderes verbrennliches Gas, z. B. Wasserstoffgas, beigemengt, so wird auch dies dadurch, dass es ebenfalls in Contact mit dem condensirten Sauerstoffgas tritt, und wohl auch selbst eine Condensation erleidet, mit in den Verbrennungsprocess gezogen, und verbrennt ebenfalls. Hieraus geht aber hervor, dass es nicht unbedingt nothwendig ist, dass der poröse Körper selbst verbrennlich sei, sondern er kann auch nur den Träger der Verbrennung abgeben, dadurch, dass er die Condensation, d. h. den zur Einleitung der Verbrennung erforderlichen Zustand der aufeinander einwirkenden Körpern veranlasst. Das in § 512 beschriebene Platinschwarz ist, z. B, ein solcher Körper. Die Wirksamkeit des Platinschwammes dürfte wahrscheinlich ebenfalls auf einen ähnlichen Umstand beruhen, obwohl allerdings Versuche *(Henry)* dargethan haben, dass er weder Wasserstoffgas noch Sauerstoffgas, wenn sie demselben einzeln dargeboten werden, in merklicher Menge absorbirt. Derselbe Umstand möchte endlich auch die Wirksamkeit der Buchenhobelspähne in den Essigbildern (§ 3) bedingen, und die Wirkung der zur Einleitung des Säurerungsprocesses dienenden Essigs wesentlich auf die durch denselben bewirkte allmälige Auflösung der die Poren des Holzes ausfüllenden Stärkekörner beruhen, in Folge dessen das Holz die Porosität erlangt, welche es zu dem beabsichtigten Zwecke geschickt macht. Hiernach wird es auch vollkommen erklärlich, warum nach mehrjährigem Gebrauche der Bilder die Essigbildung bedeutend abnimmt, dass sie aber dadurch wieder in den alten Gang gebracht werden kann, dass man die Spähne, deren Poren durch einen schleimigen Absatz aus dem Wasser zum Theil erfüllt sind, herausnimmt, mit heissem Wasser wiederholt auswäscht, deren Abgang durch frische ersetzt, und nun die Operation von Neuem beginnt.

scheidet. Viele Körper, welche, einmal bis zum Glühen erhitzt, in Sauerstoffgas mit grosser Intensität von selbst zu brennen fortfahren, verlöschen daher in atmosphärischer Luft, oder sie bringen eine weit geringere Erhöhung der Temperatur hervor, weil eben das das Sauerstoffgas verdünnende Stickgas nicht allein zur Verbrennung nichts beiträgt, sondern auch einen grossen Theil der entwickelten Wärme absorbirt, dadurch eine Mindererhöhung der Temperatur verursacht und sonach ein unvollständiges Verzehrtwerden sowohl des mit dem brennenden Körper in Berührung kommenden Sauerstoffgases, als auch des Brennmaterials selbst veranlasst; was wiederum ebenfalls einen Verlust an Wärme nach sich zieht, und zwar derjenigen Wärme, welche zur Erwärmung und Expansion des unbenutzt fortgehenden Sauerstoffgases und der, gewöhnlich mit dem Namen Rauch bezeichneten, im unvollkommen verbrannten Zustand entweichenden Antheile des Brennmaterials, verwandt wird. Allen diesen Uebelständen hat man in neuerer Zeit bei Heitzungen, welche einen hohen und intensiven Feuersgrad erfordern, dadurch begegnet, dass man den Ofen anstatt mit kalter, mit erwärmter Luft speisst; man hat in der That dadurch den Vortheil erlangt, bei geringerm Verbrauch an Feuermaterial eine viel intensivere Hitze zu erzielen.

Das Verbrennen geschieht entweder unter blossem Erglühen des verbrennenden Körpers oder unter Entflammung; dies hängt von der Beschaffenheit des brennbaren Stoffes und des Produkts der Verbrennung ab. Alle Körper verbrennen nämlich mit Flamme, welche entweder an sich gasförmig sind, oder während des Verbrennens elastisch-flüssigen Zustand annehmen, oder brennbare Gasarten entwickeln, oder endlich gasförmige verbrannte Produkte liefern, welche durch die während des Verbrennens entwickelte Wärme bis zum Glühen erhitzt werden. Dagegen bilden alle feuerbeständige, keine gasigen Produkte liefernden Substanzen beim Verbrennen keine Flamme. In ähnlicher Abhängigkeit von der Beschaffenheit, sowohl des verbrennenden, als auch des verbrannten Körpers steht die Lichtintensität oder Leuchtkraft einer Flamme. Brennbare Körper, welche an sich gasförmig sind oder während des Verbrennens gasförmig werden oder nur gasförmige Verbrennungsprodukte liefern, entwickeln beim Verbrennen, wenn die Expansion nicht verhindert wird, nur sehr wenig Licht, wie gross auch die entwickelte Hitze sei. Ist aber der verbrennende Körper feuerbeständig oder werden beim Verbrennen eines dampfförmigen Körpers feuerbeständige Produkte gebildet, welche gleichsam in dem brennenden Dampfe schwimmen, so kommen diese letzteren oder der verbrennende starre Körper durch die entwickelte Wärme ins Glühen und bedingen hierdurch die Erscheinung des Leuchtens, dessen Intensität in genauem Verhältnisse steht zu der Temperatur des glühenden Körpers, daher auch zu der in Folge des Verbrennens entwickelten Hitze. Man kann daher eine heisse, aber an sich, wegen Mangel an starren Bestandtheilen, wenig leuchtende Flamme durch Hineinhalten eines starren, übrigens durch die Hitze nicht veränderlichen Körpers leuchtend machen. Ein solches Licht ist das *Drümond*'sche Licht, dessen man sich in neuerer Zeit zur Beleuchtung von Mikroskopen (soge-

nanntes Hydroxygengasmikroskop) bedient hat. Entzieht man den brennenden und glühenden Gasarten den zum Verbrennen oder Glühen nöthigen Temperaturgrad durchs Hineinhalten guter Wärmeleiter, so kann die Flamme nicht mehr bestehen und verlöscht oder wird unterbrochen. Einen je höheren Grad von Erhitzung brennbare Gasarten und Dämpfe erfordern, um verbrennen zu können, desto leichter kann durch die Wirkung abkühlender Körper die Flamme erlöschen. Es beruht hierauf die Construktion der Sicherheitslampe von *Davy*. Anderseits kann man aber auch wieder durch dasselbe, aber in viel geringerer Quantität angewandte Mittel die bei gewissen Oxydationsprocessen entwickelte, aber wegen zu geringer Itensität nicht als Feuer erscheinende Wärme sichtbar machen, indem man sie auf einen Wärmeleiter, welcher selbst in der Glühhitze nicht verändert wird, überträgt und gleichsam concentrirt. Dies ist z. B. bei der Glühlampe von *E. Davy* der Fall.

Wenn die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff sehr langsam geschieht, so findet dabei keine Feuerentwickelung statt, und zuweilen wird sogar keine Erwärmung bemerkt, weil die Wärme sogleich von dem umgebenden Medium absorbirt und fortgeleitet wird. Man nennt diesen Sauerstoffabsorptionsprocess gewöhnlich nun nicht mehr Verbrennung, sondern schlechtweg Oxydation, oder man belegt denselben mit speciellen eigenthümlichen Bezeichnungen. Das Produkt ist in vielen Fällen dasselbe, als wenn die Sauerstoffverbindung unter Feuerentwickelung vor sich ging, in vielen andern ist es aber ein anderes und zwar gewöhnlich ein sauerstoffärmeres. So liefert Phosphor beim dunkeln Verbrennen phosphorige Säure, beim feurigen Verbrennen aber Phosphorsäure. Die langsamen, nicht von Feuerentwickelung begleiteten Oxydationsprocesse sind übrigens für das Gesammtleben nicht minder wichtig als die feurigen. Ein solcher und bei weitem der merkwürdigste, ist der Athmungsprocess der Menschen und Thiere, bei welchem Sauerstoff absorbirt und Kohlensäuregas ausgeathmet wird. Darauf dass von der Fortdauer dieses Processes auch die Fortdauer des Lebens abhängig ist, gründet sich aber die obenerwähnte dem Sauerstoffgase beigelegte Benennung Lebensluft. Worin aber der eigentliche Vorgang bei dem Athmungsprocesse bestehe, ob lediglich in einer in den Lungen vor sich gehenden Oxydation eines Theils des Kohlenstoffes des Blutes zu Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffgehaltes der eingeathmeten Luft, oder in einer Auflösung von Sauerstoffgas und Ausdünstung von Kohlensäuregas zufolge der Diffusibilität der Gase in einander und in die Flüssigkeiten, mit denen sie in Berührung kommen, nicht aber zu Folge einer chemischen Vereinigungsverwandtschaft, ist bis dahin noch unentschieden. Für die erstere Annahme spricht besonders die Thatsache, dass in der ausgeathmeten Luft das Fehlende an Sauerstoffgas fast so vollkommen durch Kohlensäuregas ersetzt ist, dass man es bei den meisten Versuchen demselben genau entsprechend gefunden hat, während andrerseits, nach den Erfahrungen über die Diffusion von Gasen von so ungleicher relativer Löslichkeit, wie Sauerstoff- und Kohlensäuregas, ein viel grösseres Volum von letzterem ausgetrieben werden müsste, wenn zufolge der

letzteren Annahme, dieser Austausch durch eine solche Auflösung und wechselseitige Verdrängung wirklich bedingt wäre. Wie dem auch sei, so viel ist gewiss, dass keine andere Gasart, überhaupt kein anderer Körper den Sauerstoff im Lebensprocesse ersetzen kann, sei es auch nur auf eine sehr kurze Zeit, was in Bezug auf die Feuer erregende Wirksamkeit desselben Elementes bekanntlich nicht so unbedingt der Fall ist.

Man hat versucht, das reine Sauerstoffgas auch als Heilmittel in einigen Krankheiten, so unter andern in Lungenkrankheiten, anzuwenden, in der Vermuthung, dass der wegen grösstentheils verzehrter Lunge unzureichende Blutwechsel vollständiger vor sich gehen werde; allein die Erfahrung hat gelehrt, dass diese Wirkung nicht zum Vortheil des Kranken ausfalle und dass im Gegentheile der Einfluss des Sauerstoffgases auf den eiternden Theil der Lunge die Fortschritte der Krankheit beschleunige. Bei Gesunden soll zwar das Einathmen von reinem Sauerstoffgas anstatt atmosphärischer Luft, nach den Versuchen von Allen und Pepys, keine augenblickliche Beschwerde verursachen; allein der Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft beträgt in solchem Falle gegen das Doppelte von dem der unter gewöhnlichen Verhältnissen ausgeathmeten Luft, was eine quantitativ viel grössere Veränderung des Blutes in den Lungen anzeigt, als für die Dauer mit dem gesunden Zustande des Körpers verträglich ist, so dass demnach die Respirabilität der Luft, abgesehen von andern zufälligen Verunreinigungen, nicht sowohl durch die Grösse ihres Sauerstoffgehaltes, als vielmehr durch das richtige relative Verhältniss dieses letzteren zu dem zweiten wesentlichen Bestandtheile, dem Stickgase, bedingt wird.

§ 506. *Atmosphärische Luft.* Das normale sowohl absolute als auch relative Quantitätsverhältniss, in welchem Stickgas und Sauerstoffgas die atmosphärische Luft constituiren, entspricht, mit Vernachlässigung der nie fehlenden Einmengungen von Kohlensäuregas und Wassergas, deren absolute Menge aber dem Gewichte nach durchschnittlich höchstens 0,011 Proc. beträgt, dem Volum nach den Zahlen 79 Stickgas und 21 Sauerstoffgas, dem Gewichte nach 76,91 Stickstoff und 23,09 Sauerstoff. Im Vergleiche mit destillirtem Wasser ist die atmosphärische Luft, bei völliger Trockenheit, einem Barometerstande von 28 Zoll und einer Temperatur von 0°, nahe 772 mal leichter als Wasser; 100 Kubikzoll wiegen sonach 38 Grane Preuss. Medicinalgewicht und 1 Kubikfuss $2\frac{3}{4}$ Preuss. Loth; 1000 Kubikcentimeter wiegen 1,299075 Grammen. Die merkwürdige Erscheinung, dass die atmosphärische Luft fast genau aus 4 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht, folglich nahe halbsoviel Sauerstoffgas als das Stickoxydul enthält, und dass diese relativen Verhältnisse überall dieselben sind, sowohl in den höchsten von Menschen erreichten Höhen (gegen 23000 Fuss) als auch in Thälern, unter dem Aequator und in der Nähe der Pole, ungeachtet einerseits des so vielfachen und wechselnden Verbrauches an Sauerstoff, und anderseits des verschiedenen spec. Gewichts dieser beiden Bestandtheile, hatte einige Naturforscher veranlasst, die Grundmischung der Luft als eine chemische Verbindung, als ein Stickstoffsuboxyd, zu betrachten. Allein die Luft bietet in ihren chemischen und physischen Eigenschaften zu viel einer solchen Ansicht widersprechendes dar, als dass sie lange hätte festgehalten werden können. Es erweist sich in der ganzen Chemie als eine unzweifelhafte Thatsache, dass wenn zwei chemisch verschiedene

Substanzen mit einander in chemischer Vereinigung treten, der daraus hervorgehende neue Körper Eigenschaften besitzt, welche von den der einzelnen isolirten Bestandtheile mehr oder weniger abweichen; nur die atmosphärische Luft, wollte man sie als eine chemische Verbindung betrachten, würde eine Ausnahme hiervon darbieten, indem sie in der That völlig dasselbe physische und chemische Verhalten zeigt, welches einem in demselben Verhältnisse zusammengesetzten Gemenge aus Stickgas und Sauerstoffgas zukommen muss und auch a priori aus dem Verhalten der einzelnen isolirten Bestandtheile abgeleitet werden kann. Bringt man z. B. atmosphärische Luft mit Wasser in Berührung, so absorbirt dieses einen Antheil der erstern, aber nicht in demselben relativen Verhältnisse der Bestandtheile, welches der äussern Luft zukommt, sondern in dem Verhältnisse, worin es beide Gase, zufolge seines relativen Auflösungsvermögens für ein jedes desselben, aus einem Gasgemenge, welches genau wie die atmosphärische Luft zusammengesetzt wäre, aufgenommen haben würde. Die einzelnen Bestandtheile eines Gasgemenges werden nämlich vom Wasser dem Volum nach zwar gerade in derselben Menge absorbirt, als der absorbirenden Kraft des Wassers für jedes einzelne Gas entspricht, dem Gewichte nach aber in der ihren respectiven Dichtigkeiten in dem Gasgemisch entsprechenden Menge. Da nun die atmosphärische Luft im Wesentlichen aus 21 Vol. Sauerstoffgas und 79 Vol. Stickgas besteht, so muss das Wasser welches von reinem Sauerstoffgase bei 28 Zoll Barometerstand 0,065 Vol. und von reinem Stickgas 0,042 Vol. absorbirt, aus der atmosphärischen $0,21 \times 0,065 = 0,01365$ Vol. Sauerstoffgas und $0,79 \times 0,042 = 0,03318$ Vol. Stickgas, zusammen also 0,04673 Vol. aufnehmen. Eine solche Luft würde aber etwas über 29 Proc. Sauerstoff enthalten, was so ziemlich mit der Erfahrung von Gay-Lussac und Humboldt übereinstimmt, welche den Sauerstoffgehalt der aus Flusswasser ausgetriebenen atmosphärischen Luft = 29,1 bis 31,9 Proc. fanden. — Eben so ist die lichtbrechende Kraft der Luft genau das Mittel aus der lichtbrechenden Kraft der einzelnen Bestandtheile, während sie, wäre die Luft eine chemische Verbindung, allen übrigen Erfahrungen gemäss entweder grösser oder kleiner sein müsste. — Der Umstand endlich, dass ein aus zwei oder mehreren Gasarten von abweichenden specifischen Gewichten zusammengesetztes Gasgemenge von bedeutendem Volum, wie die atmosphärische Luft ein solches darstellt, doch überall eine gleichartige Mengung darbietet, findet in der Diffusibilität*) der Gasarten eine hinreichende Erklärung, als dass daraus nur irgend ein Einwand gegen die gemengte Beschaffenheit der Luft abgeleitet werden könnte**).

*) Man bezeichnet mit diesem Ausdrucke, das Bestreben der luftförmigen Körper, sich zu vermischen oder in einander zu verbreiten (zu diffundiren) und in dieser Vermischung zu verharren, selbst der Wirkung ihres eigenthümlichen Gewichtes entgegen. Wenn z. B. ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäss über ein anderes mit Kohlensäuregas, dessen sp. Gewicht dasjenige des Wasserstoffgases um mehr als 22fache übersteigt, gefülltes Gefäss gestürzt wird, und beide Gefässe durch eine enge Röhre mit einander in Verbindung gesetzt werden, so tritt sogleich ein theilweiser Austausch des Inhalts beider Gefässe ein. Der Wirkung der Schwere entgegen, fährt das schwere Gas fort, von selbst aufzusteigen, und das leichte Gas herabzusteigen, bis sie sich in wenigen Stunden vermischt haben, und das Verhältniss beider Gase in dem untern und obern Gefässe dasselbe ist.

**) Grössere Schwierigkeiten bietet die gnügende Erklärung des Umstandes dar, auf welche Weise das, bei allen organischen und unorganischen chemischen Processen, unaufhörlich verzehrt werdende Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft wieder ersetzt werde. Am meisten Beifall hat die zuerst von *Priestley* gegebene und durch viele Versuche unterstützte Erklärung gefunden, dass das durch

Um bei staatsärztlicher Veranlassung die atmosphärische Luft rücksichtlich ihres quantitativen Sauerstoffgehaltes zu prüfen, verfährt man am einfachsten nach dem unlängst von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachten eudiometrischen Verfahren. Man bringt in eine graduirte Röhre, welche mit der Luft, deren Sauerstoffgehalt man ermitteln will, bis zu einem gewissen Punkt angefüllt, und mit verdünnter Schwefelsäure gesperrt ist, ein Stück Kupferblech in der Art ein, dass es von der Säure benetzt wird, ohne davon bedeckt zu sein. Nach einigen Stunden wird aller Sauerstoff der Luft von der Oberfläche des Metalles aufs Vollkommenste absorbirt, und dessen Stelle durch die Sperrflüssigkeit eingenommen sein, so dass die Verminderung, welche das gesperrte Gasvolum, nachdem die innere und die äussere Flüssigkeit in gleiches Niveau gebracht worden sind, erlitten, genau dem Sauerstoffgehalte der untersuchten Luft entspricht. — Das Verfahren, den Sauerstoffgehalt der Luft zu untersuchen, nennt man im allgemeinen Eudiometrie, d. h. die Kunst die Güte der Luft zu messen, weil man früher von der Meinung ausging, dass diese in genauem Verhältnisse zu ihrem Sauerstoffgehalte stehe.

§ 507. *Sauerstoffverbindungen.* Die Verbindungen des Sauerstoffes mit andern Körpern werden im Allgemeinen Oxyde genannt, und zwar sind dieser entweder saure (Sauerstoffsäuren), basische (Sauerstoffbasen), oder neutrale. Die Oxyde der Nichtmetalle sind bis auf wenige Ausnahmen Säuren, keines derselben ist basisch. Bei den Metallen kommen alle drei Arten von Oxyden vor.

Oefter ist der Fall, dass ein Element mit dem Sauerstoffe zwei Säuren, zuweilen auch wohl drei und vier zu erzeugen vermag, dann werden sie in der Benennung so unterschieden, dass man bei dem Vorkommen von zwei Säuren, um diejenige von diesen, welche den meisten Sauerstoff enthält, zu bezeichnen, dem Namen des gesäuerten Elements das Wort Säure anhängt, und das ganze Wort substantivisch nimmt; um die Säure mit der geringsten Menge Sauerstoff zu bezeichnen, verwandelt man den Namen des gesäuerten Elements in ein Beiwort, indem man demselben auf eine schickliche Weise die Silbe ige anhängt aud dann das Wort Säure nachfolgen lässt. Bei dem Vorkommen von vier Säuren verbindet man, um die zweite Säure zu bezeichnen, den Namen der vollkommenen Säure noch mit dem Vorworte Unter, und verfährt, um die vierte Säure zu bezeichnen, mit der Benennung der nachfolgenden Säure in gleicher Weise. So bei dem Schwefel, wo man Schwefelsäure (Acidum sulfuricum), Unterschwefelsäure (Acidum hyposulfuricum), schwefelige Säure (Acidum sulfurosum) und unterschwefelige Säure (Acidum hyposulfurosum) unterscheidet. Sind von einem Körper drei Sauerstoffsäuren bekannt, so kann die zweite und dritte abweichende Benennungen erhalten, je nachdem sie in ihrer Zusammensetzung der einen oder der andern der genannten niedern Säuren des Schwefels entsprechen. So unter-

---

den thierischen Lebensprocess verzehrte Sauerstoffgas durch den vegetabilischen ersetzt werde, insofern nämlich die Vegetabilien Kohlensäure einathmen, und sie in Kohlenstoff, welchen sie assimiliren, und in Sauerstoff, welchen sie als Gas aushauchen, zerlegen. Berühmte Physiker haben sich für und gegen diese Erklärung ausgesprochen, doch ist bis jetzt noch keine andere, welche mehr Wahrscheinlichkeit für sich hätte, gegeben worden (vgl. *Gehler's* physikalisches Wörterbuch neue Ausgabe S. 457. und *Liebig's* organische Chemie u. s. w. S. 15 u. ff.)

scheidet man eine Phosphorsäure, eine phosphorige und eine unterphosphorige Säure; keine dieser Säuren entspricht nämlich in ihrem chemischen Verhalten der Unterschwefelsäure. Noch giebt es einige säurefähige Elemnnte, deren höchste Oxydationsstufen Säuren darstellen, worin ein grösseres Verhältniss Sauerstoff enthalten ist, als in den genannten höchsten Oxyden des Schwefels und des Phosphors. Man bezeichnet diese höheren Oxyde als Uebersäuren, so kennt man eine Ueberchlorsäure (Acidum hyperchloricum), Ueberjodsäure, Uebermangansäure.

Gleichwie ein Element mehrere saure Oxyde liefern kann, so sind auch von Vielen mehrere basische Oxyde bekannt, deren Zahl indess selten zwei übersteigt. In solchen Fällen bezeichnet man das niedere Oxyd durch Oxydul, und das höhere schlechtweg durch Oxyd, z. B. Eisenoxydul und Eisenoxyd. In der lateinischen systematischen Nomenclatur bezeichnet *Berzelius* diese verschiedenen basischen Oxyde auf die Art, dass er den Namen des Metalles in ein Adjectiv umwandelnd, demselben zur Bezeichnung des Oxyds die Endsilbe icum, und für das Oxydul die Endsilbe osum anhängt, also in den angeführten Beispielen: Oxydum ferricum und Oxydum ferrosum. Wenn Oxyd und Oxydul sich zu einer salzartigen Verbindung mit einander vereinigen, so nennt man diese Oxydoxydul, so z. B. Eisenoxydoxydul, Oxydum ferroso-ferricum. Die Ausdrücke Suboxyd und Hyperoxyd bedeuten stets neutrale, d. h. nicht salzfähige Oxyde, und zwar ersteres ein solches, dass weniger Sauerstoff als das sauerstoffärmste basische Oxyd, und letzteres ein solches, das mehr Sauerstoff als das sauerstoffreichste basische Oxyd enthält. Sind von einem Metalle mehrere Hyperoxyde bekannt, so wird das niedere Hyperoxydul und das höhere vorzugsweise Hyperoxyd benannt, so kennt man von Blei ein Suboxyd, ein Oxyd, ein Hyperoxydul, Hyperoxydum plumbosum, und ein Hyperoxyd, Hyperoxydum plumbicum, aber kein Oxydul. Manche Elemente bilden in Verbindung mit Sauerstoff alle Arten von Oxyden, so das Mangan, von dem man Manganoxydul, O manganosum, Manganoxyd, O manganicum, Manganoxydoxydul, O manganoso-manganicum, Manganhyperoxyd, H. manganicum, Mangansäure, A. manganicum, Uebermangansäure, A. hypermanganicum, kennt.

Die Verbindungen zwischen Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen bilden die Gruppe der Sauerstoffsalze (Oxysalia). Diejenigen von diesen Verbindungen, in denen das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base genau dem Verhältnisse gleich ist, welches in der neutralsten Verbindung, die dieselbe Säure mit einer alkalischen Base eingeht, obwaltet, werden gewöhnlich neutrale Salze (vgl. S. 26) genannt, obwohl sie sich gegen Geschmack und Pflanzenfarben nicht immer im strengen Sinne des Wortes neutral verhalten. *L. Gmelin* gebraucht daher sehr zweckmässig, statt des Ausdruckes neutral, den Ausdruck normal. Jenes Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base in einem neutralen Sauerstoffsalze dient übrigens als Grundlage zur Bezeichnung der Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren. Der Sauerstoffgehalt einer gewissen Quantität Säure, welche sich mit einer gewissen Quantität

irgend einer Basis zu einem neutralen (normalen) Salze vereinigt, ist entweder dem Sauerstoffgehalte dieser letzteren gleich oder er ist ein vielfaches desselben. Der erste Fall ist selten (z. B. bei der unterphosphorigen Säure, bei der Cyansäure), der letztere ist der häufigere. Drückt man dieses wechselseitige Verhältniss des Sauerstoffgehaltes in Zahlen aus, worin der Zähler des Bruches auf die Base, der Nenner auf die Säure sich bezieht, so erhält man einen Zahlenausdruck für die Sättigungscapacität der Säure. So ist z. B. die Sättigungscapacität der Schwefelsäure $= \frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. es verhält sich der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure in einem neutralen schwefelsaurem Salze $= 1 : 3$. Man sagt auch, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure sei 19,96, in Bezug nämlich auf den Sauerstoffgehalt von 100 Th. Schwefelsäure, welches 59,86 beträgt, so dass demnach die von 100 Th. Schwefelsäure zu sättigende Menge Basis $\frac{1}{3}$ davon, also 19,96 Sauerstoff enthalten muss. In sofern aber die Menge der metallischen Grundlage, welche durch die, die respective Sättigungscapacität einer Säure ausdrückende Sauerstoffmenge in ein basisches Oxyd verwandelt wird, eine sehr verschiedene sein kann, je nach der Individualität des Metalles: so muss auch anderseits die absolute Menge eines basischen Oxyds, welche zur Neutralisation einer bestimmten Menge irgend einer Säure erfordert wird, ähnlichen, ebenfalls von der Individualität der oxydirbaren Grundlage abhängigen, Abweichungen unterworfen sein; sie ist sonach keine constante, sondern eine veränderliche Grösse, welche, wenn wir das von der Schwefelsäure entlehnte Beispiel beibehalten, durch $x + 19{,}96$ ausgedrückt wird, wenn man durch x die Menge der metallischen oder überhaupt der oxydirbaren Grundlage bezeichnet, die mit 19,96 Sauerstoff zur Sauerstoffbase sich verbindet. Diese ist z. B. für Zink 80,20, für Blei 258,42. — Endlich kann auch die Sättigungscapacität irgend einer Sauerstoffsäure durch einen Bruch ausgedrückt werden, worin der Zähler die in 1 MG. Säure enthaltene Sauerstoffmenge und der Nenner den Divisor dieser letzteren bezeichnet, welcher als Quotient den Sauerstoffgehalt des zur Neutralisation der Säure erforderlichen basischen Oxyds giebt. Man erhält dann als Ausdruck für die Sättigungscapacität der Schwefelsäure $^{300}/_{3}$, und als Ausdruck für die Zusammensetzung jedweden neutralen schwefelsauren Salzes,

$$\frac{\text{Schwefelsäure}}{(S + 300)} + \frac{\text{Base}}{(x + {}^{300}/_{3})}$$

In diesem letzteren Schema kann S durch das MG. des Schwefels und x durch das respective MG. der betreffenden oxydirbaren Grundlage ersetzt werden, wodurch sich z. B. für schwefelsaures Zinkoxyd

$$\frac{\text{Schwefelsäure}}{(201 + 300)} + \frac{\text{Zinkoxyd}}{(403 + {}^{300}/_{3})}$$

und für schwefelsaures Bleioxyd

$$\frac{\text{Schwefelsäure}}{(201 + 300)} + \frac{\text{Bleioxyd}}{(1294 + {}^{300}/_{3})}$$

ergiebt.

Die normalen Sauerstoffsalze enthalten in der Regel auf 1 MG. Basis 1 MG. Säure, doch giebt es gewisse Säuren, die mehr als 1 MG.

Basis, und gewisse Basen, die mehr als 1 MG. Säure zur normalen Verbindung nöthig haben, und man unterscheidet daher ein-, zwei- und drei (und mehr-) basische Säuren und ein-, zwei- und dreisäurige Basen. Einbasische Säuren sind unter andern die Schwefelsäure, die Kohlensäure, die Salpetersäure, die aPhosphorsäure, die mehrbasischen Säuren kommen besonders unter den organischen Säuren häufig vor (vgl. § 24). Einsäurige Basen sind alle basischen Metalloxyde, welche auf 1 MG. Sauerstoff 1 oder 2 MG. Metall enthalten, z. B. die Alkalien, dann Eisenoxydul, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Die zweisäurigen Basen sind basische Metalloxyde, welche auf 1 MG. Metall 2 MG. Sauerstoff enthalten, z. B. Zinnoxyd; dreisäurige Basen sind endlich die Metalloxyde, welche auf 2 MG. Metall 3 MG. Sauerstoff enthalten, z. B. Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde. Die zwei- und dreisäurigen basischen Metalloxyde sind nur schwache Basen; sie zeigen auch gewöhnlich ein amphoterisches Verhalten, d. h. sie spielen gegen starke Säuren die Rolle einer Basis, gegen starke Basen die Rolle einer Säure.

Manche Säuren sind auch fähig in solchen Verhältnissen mit Basen sich zu verbinden, dass die Quantität derselben ein bestimmtes Vielfach von der im normalen Salz enthaltenen Quantität beträgt. Man nennt ein solches Salz dann im Allgemeinen ein saures Salz oder drückt in specie das vorhandene Säuremultiplum durch ein sich darauf beziehendes Zahlwort aus, was besonders in dem Falle nothwendig ist, wo eine Säure mit einer und derselben Base in mehrfachen Verhältnissen zu sauren Salzen sich verbindet, so existirt z. B. ein zweifachsaures und ein dreifachsaures chromsaures Kali, im erstern beträgt der Säuregehalt das doppelte, im zweiten das dreifache vom Säuregehalt des neutralen Salzes. In vielen Fällen ist die fehlende Basis eines sauren Salzes durch ein Aequivalent Wasser vertreten, welches natürlicherweise keine neutralisirende Wirkung auf die Acidität der Säure ausübt, wie z. B. im officinellen zweifach-schwefelsauren und zweifachweinsteinsauren Kali; dagegen sind die sauren chromsauren Kalisalze wasserfrei. Gleichwie nicht alle neutrale (normale) Sauerstoffsalze im strengen Sinne des Wortes neutral sind, ebenso zeigen auch nicht alle sauren Salze eine saure Reaction, einige reagiren selbst alkalisch, wenn die Basis sehr stark und die Säure sehr schwach ist, wie z. B. das doppelt-kohlensaure Natron, dann der Borax und das officinelle phosphorsaure Natron, worin ein Drittel der fixen Basis durch Wasser ersetzt ist, denn die cPhosphorsäure ist eine dreibasische Säure.

Den sauren Salzen sind die basischen Salze entgegengesetzt, in ihnen ist die Basis in einem vielfach grösserem Verhältnisse als in dem normalen Salze enthalten. Dieses Vielfache entspricht gewöhnlich einer einfachen oder sehr einfachen gebrochenen Zahl, wie z. B. in den basischen essigsauren Bleioxydsalzen, wo die Basis das $1\frac{1}{2}$, 3 und 6fache vom Basegehalt des neutralen Salzes beträgt. Man drückt in der Benennung des Salzes dieses auf die Art aus, dass man den Namen des Salzes mit einer auf dieses basische Verhältniss sich beziehenden Zahl verbindet, und zwar entweder durch Vervielfachung der Basen oder durch Theilung der Säuren, z. B. anderthalb basisch-essigsaures oder zwei-drittel essigsaures Bleioxyd, dreifach basisches oder drittel-essig-

saures, sechsfach basisches oder sechstel-essigsaures Bleioxyd. Nicht selten ist in den basischen Salzen die fehlende Säure ebenfalls durch Wasser vertreten, nichts desto weniger reagiren aber auch diese alkalisch, wenn sie in Wasser löslich sind.

Die lateinische systematische Nomenclatur der Sauerstoffsalze nach *Berzelius* ist nach folgenden sehr einfachen Principien gebildet. Der auf die Säure sich beziehende Name geht als Hauptwort voran, der Name der Base folgt als Beiwort nach. Das den Namen der Säure bezeichnende Hauptwort ist vom lateinischen Namen des gesäuerten Radicals hergenommen, und hat die Endigung as in der Einheit, ates in der Mehrheit, wenn der Name der Säure sich auf icum endigt, und is in der Einheit und ites in der Mehrheit, wenn der Name der Säuern zich auf osum endigt. So heissen demnach die schwefelsauren Salze Sulfates, das schwefelsaure Kali Sulfas kalicus, die unterschwefelsauren Salze Hyposulfates, die schwefeligsauren Salze Sulfites, das schwefeligsaure Kali Sulfis kalicus, die unterschwefeligsauren Salze Hyposulfites, die salpetersauren Salze Nitrates, die salpetrigsauren Salze Nitrites u. s. w. Das mehrfache saure oder basische Verhältniss wird durch Zahlwörter, welche entweder mit dem Namen der Säure oder der Base verbunden werden, angedeutet, z. B. doppelt-weisteinsaures Kali: Bitartras kalicus, drittel-essigsaures Bleioxyd: Acetas triplumbicus u. s. w.

PHOSPHORUS.

$P = 196{,}155$. MG. $= P^2 = 292{,}310$.

Synonyme. Phosphorus urinae s. ex ossibus. *Phosphore.* Phosphor.

§ 508. *Vorkommen.* Der Phosphor gehört zur Klasse der nichtmetallischen, starren, leichtflüssigen, flüchtigen Elemente, kommt in der Natur nie ungesäuert vor, ausser im menschlichen Gehirn, aber sehr häufig, besonders im Thierreiche, gesäuert in Verbindung mit Basen. Dss Knochengerüste der Säugethiere und Vögel ist phosphorsaurer Kalk mit etwa dem achten Theile kohlensauren Kalkes. Durch Glühen bei Zutritt der Luft werden die organischen Bestandtheile, Leim, Fett u. dgl., welche zwischen 43 und 47 Proc. betragen, zerstört, aus dem Rückstande wird mittelst Schwefelsäure die Phosphorsäure ausgeschieden, und durch Desoxydation dieser letzteren mittelst Kohle in der Glühhitze der Phosphor isolirt, und in Stangenform in den Handel gebracht.

§ 509. *Eigenschaften.* Der Phosphor erscheint entweder farblos oder von blassgelber Farbe, ist durchscheinend oder auch vollkommen durchsichtig, in der Kälte spröde, bei mittler Temperatur weich und biegsam wie Wachs, schmilzt bei 43° zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit und krystallisirt im Erkalten. Siedet bei + 200° und destillirt in verschlossenen Gefässen vollständig in farblosen Dämpfen über. Das spec. Gew. des Phosphordampfes ist 4,33, das des starren Phosphors = 1,77, bei diesem ist das Wasser, bei jenem die Luft als Einheit genommen. An der Luft stösst er weisse, eigenthümlich knoblauchartig-riechende Dämpfe aus, welche im Finstern leuchten, indem

er sich langsam oxydirt, und phosphorige Säure bildet; daher muss man den Phosphor unter Wasser aufbewahren, damit er nicht mit der Luft in Berührung komme, um so mehr, als wenn mehrere Stängelchen mit einander in Berührung stehen, die in Folge der Oxydation freiwerdende Wärme endlich den Grad (+ 75°) erreicht, wobei der Phosphor sich an der Luft von selbst entzündet und unter Verbreitung eines dicken weissen Rauches zu Phosphorsäure verbrennt. Auch beim Reiben entzündet sich der Phosphor leicht, daher er auch mit Behutsamkeit gehandhabt werden muss, da die Brandwunden, welche er verursacht, zu den bösartigsten gehören. — Mit Sauerstoff geht der Phosphor vier verschiedene Verbindungen ein, von denen die höhern sich als Säuren verhalten, nämlich: Phosphoroxyd P^3O, unterphosphorige Säure P^2O, phosphorige Säure, P^2O^3, Phosphorsäure P^2O^5. Mit Wasserstoff ist der Phosphor bis jetzt nur in einem Verhältnisse, welcher der Formel PH^3 entspricht, verbunden, die Verbindung selbst aber in zwei verschiedenen isomerischen Zuständen dargestellt worden, nämlich als selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das erstere entsteht beim Erhitzen von Phosphor mit wässerigem kaustischen Alkali, daher ein Zusammenbringen dieser beiden Stoffen in nicht ganz davon angefüllten Gefässen vermieden werden muss.

Phosphor löst sich nicht in Wasser auf, aber ein wenig in Aether und Weingeist, je reiner beide sind, desto mehr. Wasserfreier Aether löst $\frac{1}{80}$ Phosphor auf, der gewöhnliche officinelle Aether höchstens $\frac{1}{320}$; die Auflösung ist der sogenannte Aether phosphoratus, welcher nicht lange unzersetzt aufbewahrt werden kann. Aethersiche und fette Oele lösen den Phosphor in grösserer Menge; die letztern Auflösungen bilden die sogenannten Phosphorlinimente, enthalten im Durchschnitte höchstens 3 Procent Phosphor und leuchten an der Luft im Dunkeln; das Leuchten kann durch Zusatz einiger Tropfen Terpentinöls oder Citronöls verhindert werden. Das beste Lösungsmittel des Phosphors ist Schwefelalkohol, er nimmt, ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren, gegen 20 Theile davon auf.

§ 510. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Phosphor leicht an den eben beschriebenen Eigenschaften; die Auflösungen besitzen ebenfalls denselben knoblauchartigen Geruch, röthen Lackmuspapier und fällen das Silber aus seiner Auflösung in Salpetersäure als ein schwarzes Pulver metallisch nieder. Die ätherischen und geistigen Lösungen werden durch Wasser und wässerige Flüssigkeiten getrübt und der Phosphor als ein weisses Pulver abgeschieden, eben so auch die ätherisch-öligen Lösungen durch Weingeist und weingeistige Flüssigkeiten; man muss daher vermeiden, derartige Flüssigkeiten, z. B. *Mixtura oleoso-balsamica*, zu Auflösungen von Phosphor in ätherischen Oelen zuzusetzen, indem dadurch Phosphor in Substanz abgeschieden wird und in Folge dessen leicht gefährliche Verbrennungen herbeigeführt werden können.

Die gute Beschaffenheit des Phosphors ergiebt sich aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Angabe und speciell daraus, dass 10 Gran desselben in einem kleinen langhalsigen und engmündigen Kolben mit einer halben Unze reiner Salpetersäure durch Kochen aufgelöst und dann mit dem vierfachen destillirten Wassers verdünnt, eine Flüssigkeit liefern, welche weder

durch Schwefelwasserstoff, noch durch salpetersauren Baryt niedergeschlagen wird. — Ein gelber Niederschlag durch das erstere Reagens würde Arsen, ein weisser durch das zweite Schwefel zu erkennen geben.

PIPERINUM.

$C^{34}H^{38}N^2O^6 = 3613,00.$

Synonyme. Piperinum, Piperina. *Piperine.* Piperin.

§ 511. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Piperin ist ein im schwarzen und weissen Pfeffer enthaltener krystallisirbarer, stickstoffhaltiger, neutraler organisch-chemischer Grundstoff, welcher am leichtesten aus dem weissen Pfeffer nach folgendem Verfahren isolirt dargestellt werden kann: Gepulverter weisser Pfeffer wird mit Weingeist von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, der filtrirte weingeistige Auszug wird abdestillirt und das zurückbleibende Extract mit verdünnter Kalilauge behandelt, wodurch Harz aufgelöst wird, und unreines Piperin zurückbleibt. Es wird mit Wasser gewaschen, um die anhängende Lauge zu entfernen, abermals in Weingeist gelöst, und durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren gelassen. Durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren kann es noch weiter gereinigt werden. Das reine Piperin bildet weisse, durchsichtige schiefe rhombische Säulen, zuweilen mit abgestumpften Seitenkanten, oder zarte lockere, zusammenhängende Nadeln; häufig erscheint es durch anhängendes Harz mehr oder weniger gelb gefärbt. Es ist geruchlos, besitzt bei vollkommener Reinheit kaum einen Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, leichter in Weingeist, minder leichter in Aether und ätherischen Oelen. Die Lösungen reagiren weder sauer, nock alkalisch. Säuren, besonders Essigsäure, lösen das Piperin in reichlicher Menge auf, ohne jedoch im mindesten neutralisirt zu werden. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es zersetzt und mit starker Färbung aufgelöst, so löst es z. B. concentrirte kalte Schwefelsäure mit dunkelblutrother Farbe auf. — Das reine Piperin enthält in 100 Th. 70,95 Kohlenstoff, 6,34 Wasserstoff, 4,10 Stickstoff und 18,61 Sauerstoff.

Man hat das Piperin gegen intermittirende Fieber in Gaben von 6—12 Gr. anzuwenden versucht, allein mit sehr verschiedenem Erfolg, weil wahrscheinlich hierzu Präparate dienten, die in ihrer Reinheit sehr von einander abwichen.

PLATINUM.

$Pt = 1233,50.$

Synonyme. Platina, Aurum album *Platine.* Platin, Weissgold.

§ 512. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Platin nimmt unter den edelen Metallen rücksichtlich der Schwere und der Unveränderlichkeit im Feuer die erste Stelle ein. Es kommt natürlich nur gediegen vor, jedoch nie rein, sondern immer in Verbindung mit anderen Metallen, besonders Eisen. Mit Hülfe eines etwas verwickelten und schwierigen chemischen und metallurgischen Processes kann es frei von allen fremdartigen Beimischungen in cohärentem regulinischen

Zustande hergestellt werden. Es ist dann sehr geschmeidig, weicher als Silber, besitzt eine graulich weisse Farbe und starken Metallglanz, ist im Feuer unveränderlich und unschmelzbar, doch wird es weich und lässt sich schweissen. Es ist in allen Säuren unlöslich, das Königswasser ausgenommen, welches vermöge seines Gehaltes an freiem Chlor es als Chlorplatin aufnimmt. Auf trockenem Wege lässt es sich durch Schmelzen mit kaustischem Kali oder Salpeter zu Platinoxyd oxydiren. — Die Auflösung des Platins in Königswasser (Chlorplatin, Liquor Platini muriatici, Chloretum platinicum liquidum) hat eine intensiv gelbe Farbe, und giebt beim Abdampfen eine braunrothe Salzmasse, welche in Alkohol und Aether löslich ist; sie färbt die Haut purpurfarben; wird durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt, durch Jodkalium tief braunroth gefärbt, und durch Kali und Ammoniaksalz gelb gefällt. Diese Niederschläge sind in Wasser sehr schwerlösliche Verbindungen von Platinchlorid mit Chlorammonium oder Chlorkalium. Wird eine Chlorplatinauflösung mit so viel Kochsalz versetzt, dass davon auf 3 Theile aufgelösten Platins 2 Theile kommen, und lässt man die Mischung in gelinder Wärme verdunsten: so krystallisirt eine Doppelverbindung (Natrium-Platinchlorid, Platinum muriaticum natronatum s. Chloretum platinico-natricum s. Chloroplatinas natricus) in schönen durchsichtigen, intensivgelben Prismen heraus, welche $19\frac{3}{4}$ Proc. Wasser und 36,4 Platin enthalten $= Na\,Cl^2 + Pt\,Cl^4$.

Platinschwamm. Wird der sogenannte Platinsalmiak (Ammonium-Platinchlorid $= N^2H^8Cl^2 + PtCl^4$) in einem Porzellantiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so ist es vollständig zersetzt und man erhält als Rückstand 44,32 Proc. metallisches Platin im Zustande einer porösen schwammigen Masse, d. h. als sogenannter Platinschwamm. Versetzt man die bei der Darstellung des Platinsalmiaks gewonnenen Abwaschwasser mit etwas Schwefelsäure und wirft dann ein Stück Zinkblech hinzu, so sieht man während der Wasserstoffgasentwickelung nach und nach alles Platin als Platinschwarz sich abscheiden, während die gelblich gefärbte Flüssigkeit sich vollkommen entfärbt. Um das vielleicht noch mechanisch beigemengte Zink gänzlich zu entfernen, bedarf es weiter nichts, als nach beendigter Reaction das Platinschwarz mit etwas Salzsäure zu digeriren, es dann auszusüssen und zu trocknen.

Platinmohr. Werden 16 Theile trocknes Platinchlorid, 48 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron und 4 Theile Zucker in vielem Wasser aufgelöst, und die Mischung im Wasserbade allmälig bis zu 100° erhitzt, so wird alles Platin ebenfalls reducirt, und im Zustande höchst feiner Zertheilung als schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit den Namen Platinschwarz oder auch Platinmohr bezeichnet. Dieses Präparat besitzt in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, Gasarten, besonders Sauerstoffgas zu absorbiren, und innerhalb seiner Poren zu condensiren, und zwar gegen sein 173faches Volum, und wird dadurch fähig, Oxydation einzuleiten, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht stattfinden. Digerirt man z. B. das Platinschwarz mit Salzsäure, so bildet sich Platinchlorid, welches sich in der Flüssigkeit auflöst, und Platinchlorür, welches beim Platinschwarz zurückbleibt. Der Sauerstoff des Platinschwarzes verbindet sich demnach in diesem condensirten Zustande mit dem Wasserstoffe der Salzsäure,

und das Chlor derselben mit dem Platin. Bringt man Platinschwarz mit einer geringen Menge Alkohol in Berührung, so verbrennt der Alkohol auf Kosten des condensirten Sauerstoffs zu Wasser und Kohlensäure, wobei das Platin selbst glühend wird. Ist aber das Platinpräparat so mit Alkohol durchtränkt, dass sie zwar beide von der Luft berührt werden, dass aber die Masse des Alkohols die Erhöhung der Temperatur bis zum Glühen verhindert: so entsteht ein Verbrennungsprocess bei niedriger Temperatur: es wird fortdauernd Sauerstoffgas absorbirt und auf die Bestandtheile des Alkohols übergetragen, in Folge dessen Essigsäure und Wasser entstehen, welche, zu gewässerter Essigsäure sich verbindend, dampfförmig von der Masse abdunsten. Die so gewonnene Essigsäure ist aber niemals vollkommen rein, sondern stets mehr oder weniger mit anderweitigen unvollkommeneren Oxydationsproducten des Alkohols vermengt, als mit Essigäther, Sauerstoffäther (*Acetal*) und Aldehyd. Es treten also hier genau dieselben Producte, wie in dem § 3 beschriebenen Schnellessigbildungsprocesse auf, was wohl darauf hinzudeuten scheint, das beide Vorgänge auf einer und derselben Grundursache beruhen.

Das Platin wird nicht als Arzneimittel angewandt, wenigstens sind die mit dem im Vorhergehenden erwähnten Chlorplatin angestellten Versuche unbefriedigend ausgefallen. Wie die Salze der edlen Metalle überhaupt, wirkt es im unverdünnten Zustande local corrodirend und durch Zerstörung des organischen Gewebes giftig. Von ungleich grösserer Wichtigkeit ist das Platin für die Technik, da es durch seine Unveränderlichkeit im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den meisten Säuren, und durch seine Eigenschaft, in geschmiedetem Zustande nicht von Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, vor andern Metallen zu Kochgefässen und zu verschiedenen chemischen Geräthschaften anwendbar und auch in manchen Beziehungen unentbehrlich geworden ist*).

PLUMBUM.

Pb. = 1294,50.

Synonyme. Saturnus *Plomb.* Blei.

§ 513. *Gewinnung und Eigenschaften.* Das Blei gehört zur Abtheilung der weichen, leicht schmelzbaren leicht oxydabelen Schwermetalle, kommt selten gediegen vor, ziemlich häufig aber vererzt, besonders durch Schwefel (Bleiglanz, Bleimulm) und durch Sauerstoff in den natürlichen Bleioxydsalzen, wie z. B. im Weissbleierz (kohlensaures Bleioxyd), Bleivitriol (schwefelsaures Bleioxyd), im Grünbleierz (phosphorsaures B.), Gelbbleierz (molybdänsaures B.) und Rothbleierze (chromsaures Bleioxyd). Der Bleiglanz (PbS) ist

*) Die Kostbarkeit der Platingeräthschaften macht es wünschenswerth, sie so viel als möglich gegen Beschädigung zu bewahren; zu diesem Zwecke muss man folgende Vorsichtsmaasregeln beobachten: a) dass man Mischungen, die Chlor entwickeln, nicht darin behandelt; b) dass man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe darin aufgelöst wird; c) dass man darin keine solche Mischungen glüht, worin ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn die Metalle verbinden sich dann mit dem Platin, und wenn sie mit Säuren ausgezo-

dasjenige Bleierz, woraus das meiste Blei gewonnen wird; es wird geröstet und dann mit Kohle und Kalkzuschlag geschmolzen; da der Bleiglanz meistens auch Schwefelsilber eingemengt enthält, so ist das daraus gewonnene Blei auch silberhaltig, und wird daher, bevor man es in den Handel bringt, noch auf Silber bearbeitet. Solches Blei wird Werkblei genannt, das vom Silber befreite Blei dagegen heisst Kaufblei (Weichblei, Frischblei). — Das äussere Ansehn des Bleies ist hinlänglich bekannt, sein spec. Gew. = 11,4, Schmelzpunkt bei 322° C. An der Luft läuft das Blei an in Folge einer oberflächlichen Oxydation desselben; in reinem luftfreien Wasser bleibt es blank, ist aber das Wasser lufthaltig, oder das Blei nicht ganz mit Wasser bedeckt, so findet ebenfalls eine Oxydation desselben statt und das Wasser enthält dann Bleioxyd aufgelöst. Wasser, welches schwefelsaure Salze, wenn auch nur in geringer Menge, enthält, wie z. B. fast alles Quellwasser, nimmt kein Bleioxyd auf. Enthält aber das Wasser neben schwefelsauren Salzen auch Ammoniaksalze aufgelöst, wie fast alles in Städten und Dörfern vorkommende Brunnenwasser, so vermag es ebenfalls Bleioxyd aufzunehmen. Die kräftigsten Auflösungsmittel des Bleies sind im Allgemeinen die Säuren, unter denen die mit Wasser verdünnte Salpetersäure obenan steht; die Schwefelsäure greift das Blei nur sehr wenig an, wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds, so dass man sich bleierner Gefässe bedient, um die verdünnte Schwefelsäure darin durch Einkochen zu concentriren. Die vegetabilischen Säuren lösen das Blei nur bei gleichzeitiger Einwirkung der atmosphärischen Luft, und da letztere sich nicht wohl abschliessen lässt, so sind alle in Bleigefässen behandelten sauren Substanzen mehr oder weniger bleihaltig, eben so auch die meisten mit metallischem Blei in Berührung gebrachten Salzauflösungen, mit Ausnahme der schwefelsauren. Die Anwendung von bleiernen oder bleihaltigen Gefässen zur Bereitung oder Aufbewahrung von Nahrungs- und Arzneimitteln ist sonach durchaus verwerflich, da, wie allgemein bekannt, das Blei zu den der Gesundheit am schädlichsten Metallen gehört und jene dadurch vergiftet werden.

§ 514. *Bleiverbindungen.* Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in vier constanten Verhältnissen, nämlich 1 MG. mit $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 MG. Sauerstoff. Die erstere Verbindung ist ein Suboxyd, die zwei letzteren sind Hyperoxyde und nur die zweite aus gleichen MG. beider Elemente bestehende Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet die Grundlage der Bleisalze (Bleioxydsalze). Mit den Haloiden verbindet sich das Blei zu den Bleihaloidsalzen, welche in Wasser nur

---

gen werden, folgt das Platin mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; d) dass man beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weissglühen kommen lässt, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandschaft haben, z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich nicht reducirt werden, nehmen jetzt in Berührung mit dem weissglühenden Platin metallische Form an, und legiren die innere Seite des Tiegels; e) dass man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen lässt, sonst wird der Tiegel nach und nach spröde, und bekommt endlich Risse. (*Berzelius* Lehrb. III 243.)

sehr wenig löslich sind, und grosse Neigung besitzen, durch Aufnahme von Bleioxyd basische Haloidsalze zu erzeugen. Die Bleioxydsalze sind in Wasser zum Theil löslich, zum Theil unlöslich. Die erstern bilden meistens eine saure oder alkalisch reagirende Auflösung von zuckersüssem, zusammenziehenden Geschmack, worin alle Salze, deren Säure mit dem Bleioxyd eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung eingeht (Schwefel-, Phosphor- und Kohlensäure, die Säuren des Arsens, Chroms, dann die Weinstein-, Citron-, Klee- und Bernsteinsäure) Niederschläge erzeugen, welche sämmtlich in verdünnter Salpetersäure mehr oder weniger leicht vollständig löslich sind; am schwersten löslich ist aber vor allen der schwefelsaure Niederschlag, und es giebt daher auch die Schwefelsäure ein vorzügliches Erkennungsmittel für das Blei ab, da sie, ausser mit den alkalischen Erden, mit keinen andern Metallen eine solche Fällung wie mit Blei verursacht, und das schwefelsaure Blei sich von den unlöslichen schwefelsauren Erden hinlänglich durch seine Auflöslichkeit in Aetzkalilauge und verdünnter Salzsäure, und durch die schwarze Färbung beim Uebergiessen mit Schwefelammonium unterscheidet. Ein grosser Ueberschuss von freier Salz- und Salpetersäure verhindert übrigens die Fällung des Bleies durch Schwefelsäure. Auch in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd ist das schwefelsaure Bleioxyd reichlich löslich. Hat man die Lösung in der Wärme bewerkstelligt, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz heraus (*Wöhler*). — Ausserdem werden die Bleisalze noch gefällt durch:

Schwefelwasserstoff und *Schwefelalkalien* schwarz, oder braun bei grosser Verdünnung. Die Reaction findet noch bei 100,000facher Verdünnung des Bleisalzes statt, gleichviel ob die Flüssigkeit neutral, sauer oder alkalisch ist. In einer Flüssigkeit mit grossem Ueberschuss an Salpetersäure ist jedoch Schwefelwasserstoff ohne Wirkung, und man muss in solchem Falle die freie Säure mit Aetzammoniak zum Theil abstumpfen. Bei vorhandener viel freier Salzsäure erscheint der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag zuweilen roth oder rothbraun, geht aber nach einiger Zeit in das Schwarze über.

Chlorwasserstoff und *Chlormetalle* weiss; der Niederschlag ist in vielem Wasser auflöslich, und erscheint durch Zusatz von Aetzammoniak mit der ursprünglichen Farbe und reichlicher wieder.

Jodkalium citrongelb; der Niederschlag ist in einem grossen Uebermaase des Fällungsmittels auflöslich, jedoch, bei Abwesenheit von Quecksilber, für Blei charackteritisch.

Chromsaures Kali gelb; der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich.

Kaliumeisencyanür weiss. Diese Reaction ist aber nicht unterscheidend, da sie noch mit mehreren andern Metallen eintritt.

Zink und *Zinn* metallisch, als grauer Ueberzug.

Die in Wasser unlöslichen Bleiverbindungen sind meistens in verdünnter erhitzter Salzsäure auflöslich; Schwefelsäure bringt in dieser Auflösung, wenn sie nur nicht zu sehr verdünnt ist, einen weissen, Schwefelammonium einen schwarzen, Jodkalium einen gelben Niederschlag hervor; wenn die Flüssigkeit viel freie Säure enthält, erscheint

jedoch der letztere Niederschlag nicht und kann auch nicht durch Zusatz von Kali und Ammoniak bewirkt werden. Versetzt man die mit Salzsäure bewirkte Auflösung der vermeintlich bleihaltigen Substanz mit Aetzkaliflüssigkeit in Uebermaas, erwärmt das Ganze und filtrirt dann ab: so findet sich das Blei in dem Filtrate und kann darin an der schwarzen Fällung beim Zusatze von Schwefelwasserstoff auf eine unzweifelhafte Weise erkannt werden*).

Im Allgemeinen können übrigens die Bleiverbindungen jeder Art auch auf trocknem Wege erkannt werden an ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre: man erhält Metallkörner, welche unter dem Hammer nicht zerspringen, sondern sich abplatten, und die Kohle überzieht sich dabei mit einem gelben Anfluge, welcher, so lange er noch heiss ist, braun erscheint

PLUMBUM IODATUM.

$Pb J^2 = 2874,00.$

Synonyme. Iodetum s. Ioduretum plumbicum s. Plumbi (Plumbum hydrojodicum), Hydriodas s. Iodhydras Plumbi s. plumbicus). *Iodure de Plomb.* Jodblei, Bleijodid.

§ 515. *Bereitung und Eigenschaften* Man löst 20 Theile reines salpetersaures Bleioxyd oder 24 Theile essigsaures Bleioxyd in der 15fachen Menge heissen destillirten Wassers, bei Anwendung des letzteren Salzes versetzt man die Lösung mit etwas reiner Salpetersäure bis zur merklich sauren Reaction. Anderseits bereitet man eine Lösung von 20 Theilen Jodkalium ebenfalls in der 15fachen Menge heissen Wassers, giesst beide Auflösungen heiss zusammen und zwar die erstere in die letztere und lässt das Gemisch darauf ruhig erkalten. In Folge eines Wechseltausches entsteht Jodblei, welches während des Erkaltens in goldglänzenden, sechsseitigen schuppigen Krystallen sich abscheidet. Giesst man beide Lösungen kalt zusammen, so fällt es in Gestalt eines schön citrongelben Pulvers nieder.

Das neutrale Jodblei enthält in 100 Theilen 45 Blei und 55 Jod, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Weingeist, von kochendem Wasser bedarf es gegen 200 Theile zur Lösung.

§ 516. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Jodblei als solches am äusseren Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der

*) Das Bleioxyd ist zwar unter den durch Schwefelwasserstoff mit schwarzer Farbe fällbaren Metalloxyden das einzige, welches in Alkalilauge löslich ist, und aus dieser Auflösung in ähnlicher Weise wie aus einer sauren durch das genannte Reagens gefällt wird; doch könnnen noch einige andere Metalle, als Kupfer, Quecksilber in in Vereinigung mit gewissen Substanzen ähnliche Erscheinungen darbieten, und es ist daher nothwendig, darauf Rücksicht zu nehmen. So werden arsensaures, arsenigsaures und weinsteinsaures Kupferoxyd, Cyanquecksilber durch kaustisches Kali nicht gefällt. Schwefelwasserstoff bringt aber in solcher alkalischen Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag hervor. Am sichersten wird man in derartigen Fällen immer verfahren, wenn man die salzsaure Auflösung durch Schwefelwasserstoff fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in erhitzter verdünnter Salzsäure auflöst, und nun die Auflösung mit Aetzlauge und dann mit Schwefelwasserstoffwasser prüft. Unter solchen Umständen kann eine schwarze Trübung nur von Blei herrühren.

Kohle mit einem Zusatze von trockenem kohlensauren Natron und in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre mit Schwefelsäure. — Bei der ersten Prüfung wird das Blei in Gestalt von kleinen Metallkugeln, welche nach dem Erkalten weich sind, reducirt und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge; bei der zweiten Prüfung werden violette Joddämpfe entwickelt.

Die Reinheit ergiebt sich hinreichend aus dem vollständigen Aufgelöstwerden, wenn 1 Gran desselben mit 1 Loth destillirtem Wasser in einem Cylinderglase gekocht wird.

PLUMBUM OXYDATUM FUSUM.

PbO = 1394,498.

Synonyme. Lythargyrum, Oxydum plumbicum s. Plumbi semivitreum. *Litharge, Protoxyde de Plomb fondu.* Bleiglätte, geschmolzenes Bleioxyd.

§ 517. *Gewinnung und Eigenschaften.* Wird Blei auf dem Heerde eines Flammenofens etwas über seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt, so verwandelt es sich durch Absorption von Sauerstoff zuerst in Bleiasche (ein Gemeng aus Bleisuboxyd und metallischem Blei) und dann in gelbes Bleioxyd (Oxydum plumbicum = PbO). Dieses Oxyd kam früher als Malerfarbe unter dem Namen Massicot im Handel vor. Wird das Bleioxyd stärker erhitzt, so schmilzt es und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer röthlichen, leicht zerreibbaren Masse, welche aus sanft anzufühlenden, glänzenden Blättchen besteht und eben das ist, was man gewöhnlich Bleiglätte nennt. Beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis wird geschmolzenes Bleioxyd gewonnen, daher der Name Silberglätte.

Die Bleiglätte dient zur Bereitung des Bleipflasters, des Bleizuckers, des Bleiessigs; sie wird von allen Säuren, womit das Bleioxyd in Wasser lösliche Verbindungen eingeht, namentlich von der Salpetersäure und Essigsäure aufgelöst, ebenso von caustischen Alkalien, wie unter anderen von der Aetzkaliflüssigkeit und vom Kalkwasser. Die letztere Auflösung wird zum Schwarzfärben der Haare angewandt, indem das schwefelhaltige Fett derselben die Bildung von Schwefelblei veranlasst. Reines Wasser mit Bleiglätte gekocht, löst etwas davon auf und erhält dadurch eine alkalische Reaction, durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft jedoch wird das Bleioxyd bald wieder abgeschieden. Salzhaltiges Wasser löst nichts auf. Wird fein gemahlene Bleiglätte mit einer verdünnten Kochsalzlösung digerirt, so entsteht Aetznatron und 7fach basisches Chlorblei ($Pb\,Cl^2 + 7\,PbO$), welches geschmolzen, beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen goldgelben Masse (Casslergelb, Patentgelb, Turnersgelb) erstarrt. Diese Verbindung bereitete man früher durch Schmelzen eines Gemenges von 10 Theilen geschlemmter Glätte und 1 Theil Salmiak. — In der Technik findet eine häufige Anwendung der Bleiglätte als Zusatz zur Glasur der irdenen Kochgeschirre statt*).

*) Töpferglasur. Die gemeine Töpferglasur ist ein leichtflüssiges Bleiglas, aus Bleioxyd, Thon und Kieselerde (Kieselsäure) bestehend, welches bei mässiger Hitze schmilzt, sich mit der Oberfläche der Geschirre innig verbindet und diese für die darin zu behandelnden Flüssigkeiten undurchdringlich macht. Bei Anfer-

§ 518. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Glätte leicht an dem äusseren Ansehen und an der bedeutenden Schwere, besonders aber an dem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle, wo sie zu einem schön dunkelgelben Glase schmilzt, das mit Brausen zu einem Bleikorn reducirt wird. — Die gute Beschaffenheit giebt sich durch vollständige Auflöslichkeit in mit 8 Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit kund. Ein unlöslicher Rückstand verräth beigemischte fremde Stoffe, so wie eine grüne oder gelbe Farbe der Auflösung einen zu grossen Gehalt an Kupfer- oder Eisenoxyd, wovon jede Bleiglätte fast immer mehr oder minder grosse Spuren enthält.

PLUMBUM OXYDATUM RUBRUM.

Synonyme. Minium, Sandix. *Oxyde rouge de Plomb, Minium.* Mennige, rothes Bleioxyd.

§ 519. *Bildung und Eigenschaften.* Wird fein zertheiltes Bleioxyd (Massicot) oder kohlensaures Bleioxyd (Bleiweiss) beim Zutritt der Luft in eigens dazu construirten Oefen erhitzt (gebrannt) und zwar bei einer Temperatur, welche die Schmelzhitze des Bleioxyds noch nicht erreicht, so absorbirt es 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Sauerstoff und verwandelt sich in gelbrothes Pulver, welches eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd ist ($PbO + Pb^2O^3$ oder $2\,PbO + Pb^2O^3$). Die Mennige des Handels enthält gewöhnlich etwas freies und kohlensaures Bleioxyd eingemengt, welches derselben durch Digestion mit Kalilauge oder auch mit Bleizuckerlösung entzogen werden kann. — Das eben erwähnte Bleisesquioxyd, auch Bleihyperoxydul (Hyperoxydum plumbosum) genannt, hat zuerst *Winkelblech* in isolirter Form kennen gelehrt. Man erhält es durch Zusetzen von Kalilauge zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bis der Niederschlag sich wieder aufgelöst hat und Vermischen dieser Flüssigkeit mit Chlornatron in der Kälte, so lange dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Es ist ein röthlich-gelbes Pulver, der Bleiglätte ähnlich, und wird durch die meisten Säuren in Oxyd und Hyperoxyd zerlegt. Salzsäure löst es auf und Alkalien scheiden es aus dieser Auflösung wieder ab.

---

tigung der Glasurmasse ist es von Wichtigkeit, ein richtiges Verhältniss zwischen dem Bleioxyd und dem Thon zu treffen; denn ist ersteres in zu geringer Menge vorhanden, so ist die Glasur zu strengflüssig; beim Gegentheile wird sie von den in den Küchen vorkommenden sauren und salzigen Speisen angegriffen, und diese werden dadurch bleihaltig. Von gut glasirten, zum Küchengebrauche bestimmten Töpfergeschirren wird erfordert, dass Weinessig von mittlerer Stärke, und Kochsalzauflösung, welche $\frac{1}{12}$ Kochsalz enthält, nach halbstündigem Kochen darin, bei nachherigem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure, nicht getrübt werden. Dies beweist zum mindesten, dass die geprüften Flüssigkeiten nicht über $\frac{1}{20000}$ Bleioxyd enthalten, also höchtens 1 Gran in $2\frac{1}{2}$ Pfund. Eine Prüfung durch Schwefelwasserstoff ist nicht wohl anwendbar, indem wohl nur wenige mit Bleioxyd glasirte Geschirre gegen diese Probe Stich halten dürften (vgl. *Oekonomische Chemie, oder die wichtichsten Lebensbedürfnisse der Menschen* u. s. w. v. *A. Duflos* und *A. Hirsch*, S. 99).

Bleiglas. Das sogenannte Krystallglas (kieselsaures Bleioxyd-Kali), welches gegen 20 Proc. und darüber Bleioxyd enthält, darf nicht zu chemischen oder pharmaceutischen Geräthschaften angewandt werden, da es von sauren, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten leicht angegriffen wird und Bleioxyd an diese abgiebt. Man erkennt es leicht am bedeutenden spec. Gewichte.

Die Mennige ist ein schweres Pulver von rother, etwas ins Gelbliche spielender Farbe, wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten die gelbrothe Farbe wieder an, geht in Rothglühhitze durch Verlust von Sauerstoff wieder in Oxyd über, löst sich in Salpetersäure unter Zersetzung mit Hinterlassung von braunem Hyperoxyd (PbO^2) auf, entwickelt mit Salzsäure Chlor; concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit Sauerstoffgas und bildet schwefelsaures Bleioxyd; concentrirte Essigsäure verwandelt sie zuerst in eine weisse Masse, die sich in mehr zugesetzter Säure zu einer farblosen Flüssigkeit vollständig auflöst. Diese Auflösung lässt beim Verdünnen mit Wasser, so wie auch beim Aufbewahren braunes Hyperoxyd fallen.

§ 520. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Mennige leicht an der Schwere, dem äusseren Ansehen und dem Verhalten vor dem Löthrohre; sie schmilzt zu einem schönen dunkelgelben Glase, wird unter Brausen zu Bleikörnern reducirt, und die Kohle überzieht sich dabei um die Probe herum mit einem gelben Anfluge. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch das dem eben Gesagten entsprechende Verhalten vor dem Löthrohre;

b. durch vollständige Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, wozu einige Tropfen Weingeist zugesetzt worden, zu einer farblosen Flüssigkeit.

PLUMBUM OXYDATO-ACETICUM.

$PbO\bar{A}\,3\,H^2O = 2369{,}86.$

Synonyme. Plumbum aceticum Ph. Bor., Acetas plumbicus s. Plumbi acidulus, Saccharum Saturni. *Acétate de Plomb, Sel* ou *Sucre de Plomb* ou *de Saturne.* Essigsaures Bleioxyd, Bleizucker.

§ 521. *Bildung und Eigenschaften.* Das essigsaure Bleioxyd wird in eignen Fabriken im Grossen dargestellt, indem man metallisches Blei der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und essigsaurer Dämpfe aussetzt, oder auch Bleiglätte in farblosem Essig auflöst; in den pharmaceutischen Laboratorien wird es durch Umkrystallisiren gereinigt. Lässt man eine warme concentrirte Auflösung langsam erkalten, so erhält man es in grossen Krystallen, welche durchsichtig und farblos sind. — Der rohe Bleizucker erscheint gewöhnlich in Form von Conglomeraten aus mehr oder minder kleinen spiessigen, einander durchkreuzenden Krystallen; gereinigt sind es farblose, wasserhelle Tafeln oder Säulen und Nadeln, welche in 100 Theilen 58,71 Bleioxyd, 26,97 Essigsäure und 14,32 Wasser enthalten, in trockner Luft weiss werden und verwittern, dabei Kohlensäure anziehen, Essigsäure exhaliren, und sich dann nicht mehr klar in Wasser auflösen. An einem warmen trocknen Ort entweicht alles Wasser und es bleibt wasserleeres essigsaures Bleioxyd als weisses Pulver zurück, welches aus der Auflösung in kochendem absoluten Alkohol beim Erkalten in krystallinischen Blättchen anschiesst. Bei $+ 70^0$ schmilzt es leicht, und lässt bei vorsichtigem Erwärmen ebenfalls alles Krystallwasser fahren, fast ohne allen Verlust an Säure, und erstarrt zu einer weissen festen Masse, welche bei 280^0 von Neuem schmilzt und unter Kochen Kohlensäure und Essiggeist entweichen lässt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einer porösen weissen Masse, welche

anderthalb-basisch essigsaures Bleioxyd ist, das zu seiner weitern Zersetzung eine höhere Temperatur erfordern würde. 3MG. wasserleeres essigsaures Bleioxyd $= 3(PbO + C^4H^6O^3)$ liefern demnach $(3PbO2C^4H^6O^3) + C^3H^6O + CO^2$.

Das krystallisirte essigsaure Bleioxyd ist in weniger als zwei Theilen kalten Wassers und auch in Weingeist löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer und erscheint immer weiss getrübt wegen des Gehaltes des Wassers an Kohlensäure und kohlensaurem Ammoniak, wodurch etwas kohlensaures Bleioxyd gebildet wird; sie erzeugt in fast allen Pflanzenabkochungen mehr oder minder reichliche Niederschläge, und erleidet ausserdem alle den Bleisalzen eigenthümliche Zersetzungen (§ 514), daher auch bei arzneilicher Anwendung des Bleizuckers das Zusammenbringen desselben mit den genannten Stoffen vermieden werden muss, wofern nicht grade eine solche Zersetzung beabsichtigt wird.

§ 522. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Bleizucker leicht an der eben beschriebenen äusseren Form, an der Schwärzung durch Schwefelwasserstoffwasser und den sich entwickelnden Essigsäuredämpfen beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Probircylinder. Auch an seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle ist das essigsaure Blei leicht erkenntlich: es schmilzt, entwickelt entzündliche Dämpfe, liefert endlich metallische Körner und einen gelben Anflug von Bleioxyd. — Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. an den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. an der vollständigen Auflöslichkeit in 2 — 3 Theilen destillirtem Wasser, und in einem Ueberschusse von Aetzkaliflüssigkeit;

c. an der reinweissen Fällung durch Kaliumeisencyanür — ein Stich ins Bläuliche verräth Eisen, in's Röthliche Kupfer.

§ 523. *Acetum plumbicum s. saturninum s. Lithargyri.* Unter dem Namen Bleiessig oder Bleiextract ist eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd officinell, welche durch Digestion von Bleiglätte mit einer wässerigen Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd bereitet werden soll. In Bezug auf die wechselseitigen Gewichtsverhältnisse von Bleizucker und Bleiglätte weichen die verschiedenen Pharmakopöen mannigfaltig von einander ab. Bei dem Verhältnisse von 2 : 1 (Pharm. Bor., Austr., Slesvico-holsatic., Hannover., Hamburg.) ist in der Flüssigkeit ein Gemisch aus anderthalb- und dreifach-basisch-essigsaurem Bleioxyd; bei dem Verhältniss von 6 : 7 (Ph. Bad.) enthält sie dreifach-basisches Salz. Ausserdem weichen auch die Pharmacopöen rücksichtlich der anzuwendenden Wassermenge von einander ab. Schüttelt man eine wässrige Lösung von Bleizucker mit soviel Bleiglätte, als ungefähr dem dreifachen Gewicht des Bleizuckers entspricht, so verwandelt sich das Bleioxyd in 6fach basisches Salz $(6PbO + \bar{A})$, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, so dass in der Flüssigkeit nur wenig Bleioxyd zurückbleibt. Ist der Bleiessig in Folge eines Kupfergehaltes der Glätte kupferhaltig, so kann dieses Metall dadurch entfernt werden, dass man einen Bleistreifen mit blankgeschabter Oberfläche hineinlegt; das Kupfer schlägt sich metallisch darauf nieder.

Der Bleiessig bildet eine wasserhelle, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,23 bis 1,24 spec. Gew. nach der preussischen und 1,210 nach der österreichischen Pharmakopöe, welche als eine Auflösung

von anderthalb-basisch essigsaurem Bleioxyd zu betrachten ist, und in Folge der vorwaltenden Base ein von dem einer einfachen Bleizuckerlösung etwas abweichendes Verhalten zeigt. Es reagirt gegen Pflanzenfarben alkalisch, grünt demnach Veilchensaft und bräunt Curcumapapier, und fällt nicht allein alle vegetabilischen Auszüge, gummösen und schleimigen Flüssigkeiten, welche schon vom neutralen essigsauren Bleioxyd (§ 521) an und für sich gefällt werden, sondern auch noch mehrere andere, welche durch letzteres keine Veränderung erleiden, so die Aufgüsse von Leinsamen und Eibischwurzel und die Auflösung des arabischen Gummi's. Der durch Bleiessig in Gummiauflösung hervorgebrachte Niederschlag wird übrigens durch weiteren Zusatz von Gummi wieder aufgelöst. Der Bleiessig erleidet ausserdem alle Zerlegungen, welche den essigsauren Salzen und den Bleisalzen im Allgemeinen eigenthümlich sind; mit der Luft in Berührung gelassen absorbirt er Kohlensäure, und lässt kohlensaures Blei fallen, mit destillirtem Wasser, welches mit der Luft in Berührung gestanden, daher kohlensäurehaltig ist, giebt er eine weisslich schillernde Mischung, und mit gemeinem Wasser, welches ausserdem schwefelsaure, salzsaure und kohlensaure Salze enthält, eine ganz trübe Flüssigkeit (Aqua Goulardi) in Folge sich ausscheidenden schwefelsauren und kohlensauren Bleioxyds.

PLUMBUM OXYDATO-CARBONICUM.

Synonyme. Plumbum carbonicum, Cerussa, Carbonas plumbicus. *Carbonate de Plomb, Plomb carbonaté, Blanc de Plomb* ou *Ceruse.* Kohlensaures Bleioxyd, Bleiweiss.

§ 524. *Bildung und Eigenschaften.* Die unter dem Namen Bleiweiss allgemein angewandte weisse Farbe ist eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit abweichenden Mengen von Bleioxydhydrat, je nach der Gewinnungsweise. Es wird im Grossen dargestellt entweder indem man spiralförmig gerollte Bleiplatten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen aussetzt (holländische Methode), oder indem man in eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd Kohlensäuregas leitet (französische Methode), oder endlich indem man feingepülverte Bleiglätte unter Zusatz von ungefähr 1 Proc. Bleizucker mit Wasser zu einer feuchten Masse anrührt, und dann in einem Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten Umrühren versehen ist, über diese Masse Kohlensäuregas leitet (englische Methode.)

Bei diesen sämmtlichen Proceduren spielt die Essigsäure eine wichtige vermittelnde Rolle durch Bildung von basischem Salz, welches durch die Kohlensäure zersetzt, sich immer von Neuem erzeugt, so lange als noch säurefreies Oxyd vorhanden ist, daher man auch in diesen Sorten Bleiweiss immer Spuren von basisch-essigsaurem Salz antrifft. Die Ameisensäure, welche mit dem Bleioxyd keine basische Verbindung eingeht, kann, wie Pelouze gezeigt hat, aus diesem Grunde auch die Essigsäure nicht vertreten.

Unter dem Mikroskop betrachtet, bieten diese Bleiweisssorten nichts krystallinisches dar, sondern verhalten sich als Aggregate von höchst feinen Körnern (Otto). Dagegen ist der Niederschlag, welchen man

durch Fällung einer verdünnten Lösung eines Bleioxydsalzes mit kohlensaurem Alkali erhält, und welcher aus neutralem kohlensauren Bleioxyd ($PbOCO^2$) besteht, krystallinisch. — Das Bleiweiss des Handels ist gewöhnlich mit Schwerspath oder Kreide oder schwefelsaurem Bleioxyd versetzt.

§ 525. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Bleiweiss am besten vor dem Löthrohre; in der äusseren Flamme wird es gelb, in der innern zu metallischen Bleikörnern reducirt, und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge. Mit einem Zusatze von Soda geht die Reduction noch leichter vor sich, besonders wenn das Bleiweiss erdige Beimischungen enthält. — Die Reinheit ergiebt sich;

a. aus der vollkommen weissen Farbe;

b. aus der völligen Auflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure und in Aetzkaliflüssigkeit — ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand verräth schwefelsauren Baryt, Kalk oder schwelsaures Bleioxyd, ein in Aetzkalilauge unlöslicher Rückstand kann schwefelsaurer Kalk, Baryt oder auch kohlensaurer Kalk sein.

PLUMBUM OXYDATO - NITRICUM.

$PbO\,N^2O^5 = 2071{,}530.$

Synonyme. Plumbum nitricum s. nitratum, Nitras plumbicus. *Nitrate de Plomb, Plomb nitraté.* Salpetersaures Bleioxyd, Bleisalpeter.

§ 526. *Bereitung und Eigenschaften.* Man übergiesst in einem glasurten irdenen Gefässe eine beliebige Menge Bleiglätte mit der 6fachen Wassermenge, erwärmt die Mischung in der Capelle und setzt allmählig unter Umrühren mit einem Porzellanspatel oder Bleistabe Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Bleioxyds. — Auf 4 Theile Bleiglätte wird man gegen 7 Theile Salpetersäure von 1,22 nöthig haben. Man lässt die Auflösung sich klären, giesst oder filtrirt in eine Porzellanschaale ab und lässt durch Erkalten krystallisiren. Wenn die Bleiglätte kupferhaltig ist, so kann das Kupfer durch Hineinstecken eines blankgeschabten Bleistreifens oder schon durch Anwendung eines bleiernen Rührstabes entfernt werden, denn metallisches Blei fällt das Kupfer aus seinen Auflösungen metallisch nieder.

Das salpetersaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen oder undurchsichtig weissen wasserleeren Octaëdern mit secundärer Würfelfläche, welche in 100 Theilen 67,32 und 32,68 Salpetersäure enthalten und gegen 8 Theile kochendes Wasser zur Lösung bedürfen. Beim Erhitzen decrepitiren die Krystalle heftig, werden sie aber fein gepülvert der trockenen Destillation unterworfen, so zerfallen sie in Sauerstoffgas, Untersalpetersäure und Bleioxyd. Die Untersalpetersäure (N^2O^4 oder $N^2O^3 + N^2O^5$) kann in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen werden.

Wird die wässerige Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit metallischem Blei gekocht, so wird von Letzterem ein Theil aufgelöst, die vorher farblose Flüssigkeit wird gelb und enthält nun salpetrigsaures Bleioxyd, nämlich: $PbON^2O^5 + 2\,Pb = 3\,PbO + N^2O^3$. Mit Bleioxyd im Ueberschuss digerirt verwandelt sich das salpetersaure Bleioxyd in ein basisches Salz, welches wenig löslich ist.

PLUMBUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.

$3\,PbO + P^2O^5 = 6075{,}78.$

Synonyme. Plumbum phosphoricum, Phosphas plumbicus. *Phosphate de Plomb, Plomb phosphaté.* Phosphorsaures Bleioxyd.

§ 527. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst weiss gebrannte Knochen in mässig verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung auf, d. h. soviel als diese davon aufzunehmen vermag, filtrirt die Auflösung und giesst dieselbe in eine verdünnte Lösung von Bleizucker, oder man löst $4\frac{1}{2}$ krystallisirtes phosphorsaures Natron in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers auf und giesst dazu eine Auflösung von $3\frac{1}{2}$ Th. Bleizucker oder 3 Th. salpetersauren Bleis.

Der weisse Niederschlag, welcher in 100 Theilen 82,42 Bleioxyd und 17,58 Phosphorsäure enthält, wird gesammelt, ausgesüsst und getrocknet. Es ist in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht löslich, wenig löslich aber in Essigsäure, vollkommen löslich in Aetzkalilauge. Das phosphorsaure Bleioxyd ist als solches an seinem eigenthümlichen Verhalten vor dem Löthrohre erkenntlich. Es wird nämlich beim Erhitzen auf der Kohle auch in der inneren Flamme nicht oder doch nur mit grösster Schwierigkeit reducirt und ist zweitens dadurch ausgezeichnet, dass die in der Oxydationsflamme farblose, durchsichtige Perle beim Erkalten durch Krystallisation unklar wird und zu einem polyëdrischen Korn erstarrt.

SALICINUM.

Synonyme. Salicina, Salicinium. *Salicine.* Salicin, Weidenbitter.

§ 528. *Vorkommen und Bereitung.* Das Salicin ist ein in der Rinde mehrerer Weiden- und Pappelarten, besonders von Salix Helix und Populus tremula, enthaltener krystallisirbarer, organischer Stoff, welcher an und für sich weder alkalisch noch sauer reagirt, keinen Stickstoff enthält, und sich daher wesentlich von den organischen Alkalien unterscheidet. Behufs der Gewinnung wird die zerschnittene Rinde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden concentrirt und heiss mit zerriebener Bleiglätte behandelt, bis sie fast ungefärbt erscheinen, sodann filtrirt. Das Filtrat wird, Behufs der Entfernung des zurückgebliebenen Bleioxyds, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, sodann mit Schwefelbaryum ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt, und endlich zur Krystallisation verdunstet.

Eine andere Bereitungsweise ist folgende: Die Weidenrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung soweit verdunstet, bis das Gewicht derselben dem Gewicht der in Arbeit genommenen Rinde entspricht, und darauf dünne Kalkmilch zugesetzt, so lange, als dadurch noch eine Entfärbung bewirkt wird. Das Filtrat wird bis zur Syrupsdicke concentrirt, der Syrup mit der 3—4fachen Menge höchst rectificirtem Weingeist versetzt, um die Schleimtheile niederzuschlagen, abermals filtrirt, der Weingeist hierauf abdestillirt und der Rückstand an einem kalten Orte zur Krystallisation hingestellt.

§ 529. *Eigenschaften.* Das Salicin bildet kleine, weisse, spissige, perlmutterglänzende Krystalle, ist geruchlos, von sehr bittern, weidenrindeähnlichem Geschmack, löst sich in 14 kaltem Wasser, in noch weniger Weingeist, nicht in Aether auf, besteht in 100 Theilen aus 55,49 Kohlenstoff, 6,38 Wasserstoff und 38,13 Sauerstoff. Verdünnte Mineralsäuren verwandeln es, beim Erwärmen damit, in ein unlösliches weisses Pulver (Salicetin); concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung mit schön carmoisinrother Farbe. Diese letztere Reaction ist so ausgezeichnet, dass sie noch mit einer wässerigen Salicinlösung stattfindet, welche $\frac{1}{600}$ Salicin enthält, daher auch als ein Mittel benutzt werden kann, um ohne weitläuftige Versuche zu bestimmen, ob eine Weiden- oder Pappelrinde Salicin enthält oder nicht. Man kocht zu diesem Behufe $\frac{1}{2}$ Loth der frischen Rinde mit Wasser aus, fällt das Decoct mit Bleiessig, dann mit Schwefelwasserstoff oder kohlensaurem Ammoniak, filtrirt jedesmal, und prüft das letzte Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure *).

*) Eine in Bezug auf die daraus hervorgehenden Producte noch weit merkwürdigere Entmischung erleidet das Salicin, wenn es gleichzeitig mit verdünnter Schwefelsäure und einem sauerstoffreichen Körper (am besten 1 Salicin, 1 zweifach-chromsaures Kali, $2\frac{1}{2}$ concentrirte Schwefelsäure und 20 Wasser) der Destillation unterworfen wird. Es wird Ameisensäure, Kohlensäure und eine eigenthümliche Säure entwickelt, welche letztere sich aus der wässerigen Flüssigkeit in Gestalt eines schweren Oels absetzt; durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird sie gereinigt. — Diese Substanz, ausserdem noch dadurch merkwürdig, dass sie einen Bestandtheil des durch Destillation der Blüthen von Spiraea Ulmaria mit Wasser gewonnenen ätherischen Oeles ausmacht, hat durch ihre eigenthümliche Zusammensetzung und durch die interessanten Producte, zu deren Entstehung sie Anlass giebt, die Aufmerksamkeit mehrerer ausgezeichneter Chemiker auf sich gezogen, und ist dadurch der Gegenstand vielseitiger Untersuchungen geworden, deren Resultate verschiedene theoretische Ansichten über ihre chemische Constitution hervorgerufen, und in Folge dessen auch verschiedene theoretische Benennungen für dieselbe veranlasst haben. Die Zusammensetzung der reinen Substanz entspricht nämlich nach den übereinstimmenden Versuchen von *Dumas*, *Piria* und *Ettling* genau den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}H^{12}O^4$ welche genau die Zusammmensetzung der krystallisirten Benzoësäure ($C^{14}H^{10}O^2 + H^2O$) darstellen. Mit Metalloxyden zusammengebracht, entstehen unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die Formel $MO + C^{14}H^{10}O^3$ ausgedrückt wird, also genau dieselbe ist, wie die der benzoësauren Salze, doch ist die Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Klassen von Verbindungen so gross, dass sie mit einander nicht verwechselt werden können. Mit Aetzkali in Ueberschuss erhitzt, wird Wasserstoffgas entwickelt, und es bildet sich eine neue Säure, welche in wasserleerem Zustande nach der Formel $C^{14}H^{10}O^5$ zusammengesetzt ist; dies stimmt genau mit dem Verhalten des ätherichen Bittermandelöls (Benzoylwasserstoffs) überein. Der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, wird auf Kosten eines Theils des Wasserstoffs Chlorwasserstoff erzeugt, und für den weggegangenen Wasserstoff Chlor assimilirt, wodurch eine Verbindung, entsprechend der Formel $C^{14}H^{10}O^4Cl^2$, entsteht. – Auf diese Thatsachen gestützt, reiht nun *Dumas* die in Rede stehende obige Säure dem Benzoylwasserstoff an, und bezeichnet sie als Salicylwasserstoffsäure (Spiroylwasserstoffsäure) $= C^{14}H^{10}O^4 + H^2$, deren Wasserstoff im zweiten Gliede sich ersetzen lässt durch Sauerstoff, Chlor u. s. w, wodurch eine der Benzoësäure entsprechende Salicylsäure $= C^{14}H^{10}O^4 + O$ und ein dem Chlorbenzoyl entsprechendes Chlorsalicyl $= C^{14}H^{10}O^4 + Cl^2$ erzeugt werden. Das Chlorsalicyl zeigt indess ein mit dieser Ansicht nicht übereinstimmendes, von dem des Chlorbenzoyls sehr abweichendes Verhalten Während nämlich letzteres in Gegenwart von Alkalien sich in benzoylsaures Alkali und Chlormetall zerlegt, ver-

§ 530. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Salicin leicht an den eben beschriebenen Eigenschaften; seine Reinheit ergiebt sich aus der vollkommenen Auflöslichkeit in Wasser und absolutem Alkohol und dem vollständigen Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

Phloridzin. Dem Salicin rücksichtlich der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens sehr nahe verwandt ist das von *de Konink* in den frischen Wurzelrinden der Aepfel-, Birnen-, Kirschen- und Pflumenbäumen entdeckte Phloridzin (von φλοὶς Rinde, und ῥίζα Wurzel), welches daraus durch Behandlung mit starkem Weingeist ausgezogen und nach Abdestillation des Weingeistes krystallisirt erhalten wird. Es verhält sich gegen Säuren genau wie Salicin, zeigt aber gegen kaltes Wasser ein merkwürdig abweichendes Verhalten. Während es nämlich von siedendem Wasser, eben so wie Salicin, in jeder Menge aufgelöst wird, bedarf es von kaltem über 1000 Th. zur Auflösung. Diese besitzt einen bittern, schwach zusammenziehenden Geschmack. Aus der heiss bereiteten Auflösung scheidet es sich in farblosen, vierseitigen, seidenglänzenden feinen Nadeln aus. — Man hat es gegen intermittirende Fieber empfohlen, und mit Erfolg angewandt.

SAPO.

Synonyme. Saxon. Seife.

§ 531. *Seifenbildungsprocess und dessen Producte.*

a. Mit dem Namen Seife bezeichnet man im Allgemeinen eine aus der Einwirkung kräftiger Sauerstoffbasen auf fette Oele, sowohl flüssige als starre, hervorgegangene salzartige Verbindung. Die fetten Oele selbst sind allgemeine Erzeugnisse des vegetabilischen und thierischen Organismus, welche mit wenigen Ausnahmen nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile enthalten, zwar an und für sich neutral sind, d. h. weder saure noch basische Eigenschaften besitzen, sich aber unter dem Einflusse basischer Metalloxyde, besonders der alkalischen, entmischen in einen an und für sich indifferenten und einen sauren Körper, welcher letztere mit der angewandten Basis verbunden bleibt und die Seife constituirt. Dieser saure Körper kann isolirt dargestellt werden, indem man die gebildete Seife mit einer kräftigen Säure, am besten Salzsäure, behandelt, welche sich der Basis bemächtigt und den sauren Körper abscheidet; derselbe besitzt zwar im isolirten Zustande noch viele von den den fetten Körper im Allgemeinen eigenthümlichen Eigenschaften, so die Nichtmischbarkeit mit Wasser und das Hervorbringen von sogenannten Fettflecken auf Papier

---

bindet sich das Chlorsalicyl ohne Veränderung mit diesen Körpern, und wird auch aus diesen Verbindungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Dasselbe gilt auch von der Brom- und Jodverbindung. Nach einer andern Betrachtungweise ist die ölige Säure eine hydratische Sauerstoffsäure $= C^{14}H^{10}O^3 + H^2O$ und führt als solche den Namen salicylige Säure; mit einem kaustischen Alkali in Ueberschuss behandelt, wird sie unter Mitwirkung des Wassers und Entwickelung von Wasserstoffgas in eine oxydirtere Säure, Salicylsäure $= C^{24}H^{10}O^5$, verwandelt, ganz in ähnlicher Weise, wie es unter den anorganischen Säuren mit der unterphosphorigen Säure der Fall ist. Die Chlor-, Brom- und Jodverbindung ist dann Salicylsäure, worin 1 Aequivalent Sauerstoff vertreten wird durch 1 Aequivalent Chlor, Brom oder Jod.

und leinenen Stoffen; unterscheidet sich aber doch anderseits durch eine in seinem chemischen Verhalten sehr deutlich ausgesprochene saure Beschaffenheit von den indifferenten Fettsubstanzen, aus deren Entmischung er hervorgegangen ist. Er ist in Aether und Weingeist vollkommen löslich, röthet Lakmuspapier und treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, indem er sich mit der Basis unmittelbar zu Seife vereinigt, was mit den natürlichen Oelen nicht der Fall ist.

b. Fette Säuren. Dieser saure Körper ist zwar nicht so vielartig, als die der Verseifung fähigen Fettsubstanzen, bildet aber doch im Ganzen eine an Arten ziemlich zahlreiche Gattung von organischen Säuren, welche untereinander sowohl in der procentischen Zusammensetzung, als auch in den physischen und chemischen Eigenschaften wesentlich abweichen. Man bezeichnet sie im Allgemeinen mit dem Namen fette Säuren, weil sie in der That, wie schon erwähnt, das äussere Ansehen und das Verhalten fetter Substanzen im Allgemeinen besitzen, und theilt sie ein in fixe und flüchtige. Die ersteren sind solche, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunsten, daher auf Papier nicht verschwindende Fettflecke verursachen, und keinen oder nur wenig Geruch besitzen. Die flüchtigen fetten Säuren verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, machen auf Papier verschwindende Fettflecke und besitzen einen starken, meistens unangenehmen Geruch, welcher sich auch aus den natürlichen Fetten entwickelt, wenn diese längere Zeit in nicht vollkommen wasser- und luftfreiem Zustande aufbewahrt werden. Man nennt dies das Ranzigwerden; es beruht dasselbe auf einer unter den genannten Einflüssen langsam vor sich gehenden Entmischung, in deren Folge die eine oder die andere fette Säure frei wird, und kann dadurch verbessert werden, dass man die riechend gewordene Fettsubstanz mit Wasser und gebrannter Magnesia behandelt. Die fixen fetten Säuren gehören zu den allgemeinern und häufigern sauren Verseifungsprodukten, und unter diesen besonders die Oel-, Margarin- und Talgsäure, welche bei der Verseifung fast aller vegetabilischer und thierischer Fettsubstanzen auftreten. Die flüchtigen fetten Säuren sind im Allgemeinen mehr oder weniger auf einzelne Fettarten eingeschränkt; es gehören unter andern dahin die Butter-, Capron- und Caprinsäure, welche nebst Oel- und Margarinsäure beim Verseifen der Butter erzeugt werden; dann die Hircinsäure, welche nebst Oel-, Margarin- und Talgsäure beim Verseifen des Bocktalgs auftritt; ferner die Delphinsäure, ein mehr allgemeines saures Verseifungsprodukt mehrerer Thransorten, welches merkwürdiger Weise auch in den Früchten von Viburnum Opulus sich vorfindet. Was die Zusammensetzung der fetten Säuren anlangt, so sind ihre Bestandtheile dieselben, wie die der fetten Körper, denen sie ihre Entstehung verdanken, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur in abweichenden relativen Verhältnissen. Ihr MG. ist aber meistens sehr gross, indem das darin mit Sauerstoff verbundene Kohlenwasserstoffradical gewöhnlich eine viel bedeutendere Anzahl von Atomen der einzelnen Elemente einschliesst, als es bei den übrigen organischen Säuren der Fall zu sein pflegt.

c. Glycerin. Wie schon erwähnt, so entsteht bei der Verseifung

der Fettsubstanzen durch Einwirkung basischer Metalloxyde ausser dem sauren Körper noch ein anderer, welcher an und für sich weder sauer noch basisch ist. Dieser Körper ist in Wasser löslich und findet sich in der wässerigen, das überschüssige angewandte Alkali enthaltenden Flüssigkeitsschicht, worauf die in einer alkalischen Flüssigkeit unlösliche Seife aufschwimmt. Man sättigt diese alkalische Unterlauge so genau wie möglich mit Schwefelsäure; dampft so weit ab, bis sich Salz abzusetzen anfängt, und vermischt sie dann mit starkem Weingeist. Dieser schlägt schwefelsaures Kali oder Natron nieder und lässt nun nach dem Filtriren durch Thierkohle und Abdampfen jenen Körper in Gestalt eines farb- und geruchlosen Syrups zurück. Wegen seines süssen Geschmackes hat man ihn Glycerin (Oelsüss, Oelzucker) genannt. Von welcher Art auch die fetten Säuren sein mögen, welche bei der Verseifung der angewandten Fettsubstanz entstehen, das Glycerin bleibt immer dasselbe. Nur zwei Fette machen eine Ausnahme, Wallrath und Wachs, die beide als zweites Produkt der Verseifung kein Glycerin, sondern zwei anderweitige, fettartige, jedoch nicht weiter verseifbare Körper, Aethal und Cerain, liefern. Das Glycerin ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar, wird durch Salpetersäure nur sehr schwierig in Kleesäure verwandelt und geht unter den dazu günstigen Umständen nicht in die Weingährung über. Es besitzt im concentrirtesten Zustand ein spec. Gew. = 1,27, besteht dann in 100 Theilen aus 39,60 Kohlenstoff, 8,61 Wasserstoff und 51,79 Sauerstoff, und erleidet unter dem Einflusse der Schwefelsäure eine ähnliche Umwandlung wie der Weingeist (§ 453), wie aus den neuesten, diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen von *Pelouze* hervorgeht. Dieser Chemiker fand nämlich, dass das Glycerin sich nach Art mehrerer organischen Substanzen, unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen, mit der Schwefelsäure zu einem sauren Salze verbindet, dessen freie Säure durch eine Base neutralisirt werden könne, ohne dass sich Glycerin wieder abscheide, und unter Bildung eines Doppelsalzes, worin die eine Hälfte der Säure mit Glycerin, oder vielmehr mit dem aus dem Glycerin entstandenen basischen Körper (Glyceryloxyd), die andere mit der angewandten fixen Basis verbunden ist. Die saure Verbindung nennt *Pelouze* Glycerylschwefelsäure, die neutralen aber glycerylschwefelsaure Salze. Derselbe fand die glycerylschwefelsaure Kalkerde aus 1 MG. Kalkerde, 2 MG. Schwefelsäure und einem Körper, welcher aus 6 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff besteht $= CaOSO^3 + C^6H^{14}O^5SO^3$, zusammengesetzt, woraus folgt, dass die Zusammensetzung der Glycerylschwefelsäure $= H^2OSO^3 + C^6H^{14}O^5SO^3$, die des Glyceryls $= C^6H^{14}$, die des Glyceryloxyds $= C^6H^{14}O^5$, endlich die des Glyceryloxydhydrats oder Glycerins *) $= C^6H^{14}O^5 + H^2O$ sein müsse.

---

*) Glyceryloxydhydrat und Glycerin stehen in ähnlichen Beziehungen zu einander wie Aethyloxydhydrat und Alkohol; das Glyceryloxyd ist aber bis jetzt weder in basischer noch in neutraler (dem Aether entsprechender) Form isolirt worden. Das Glyceryl selbst könnte auch möglicherweise, dem Benzoyl ähnlich, ein dreifach zusammengesetztes Radical sein, und im Glyceryloxyd nur ein Theil des

d. Aethal. Das Aethal oder die nicht weiter verseifbare wallrathähnliche Substanz, welche beim Verseifen des reinen Wallraths (Cetin) anstatt des Glycerins auftritt, entspricht in seiner Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{32}H^{68}O^2$, verhält sich gegen Schwefelsäure dem Glycerin ähnlich und bildet damit unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen einen der Glycerylschwefelsäure analogen Körper, nämlich $H^2OSO^3 + C^{32}H^{66}OSO^3$, worin das Wasser des ersten Gliedes durch eine fixe Basis ersetzt werden kann. Bei einem Versuche, durch Destillation des Aethals mit glasiger Phosphorsäure demselben das angebliche Hydratwasser zu entziehen, verlor es allen Sauerstoff gleichzeitig mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff und man erhielt eine ölartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung den Verhältnissen CH^2 entsprach, aber in 1 Vol. 8 Vol. Kohlenstoff und 16 Vol. Wasserstoff enthielt, deren Atom folglich $= C^8H^{16}$ war. Man hat diesen Körper Cetene genannt. Dem dem Glyceryl entsprechenden, mit Sauerstoff und dann mit Schwefelsäure verbundenen Radical hat man den Namen Cetyl gegeben. Die Fettsäure, welche bei der Verseifung des Cetins gleichzeitig mit dem Aethal entsteht, wird Cetylsäure ($C^{32}H^{62}O^3$) genannt. Sie wird nämlich ebenfalls gebildet bei der Zersetzung des Aethals durch Kalihydrat und wurde auch zuerst unter diesen Verhältnissen entdeckt, daher der Name, denn eigentlich müsste sie wohl Cetinsäure heissen. In der That hat auch *Smith* nachgewiesen, dass Cetin (reiner Wallrath) bei der Einwirkung von gepulvertem Kalihydrat bei einer Temperatur von 100—110° rein in diese sogenannte Cetylsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Cetyloxyd, welcher das Hydratwasser des Kalihydrats assimilirend als Aethal überdestillirt, zerfällt.

§ 532. *Verschiedene Arten von Seifen.* Die Seifen sind in Bezug auf Auflöslichkeit in Wasser und Consistenz verschieden, je nach der Art der Base und der Fettsubstanz, aus deren wechelseitigen Einwirkung sie hervorgegangen sind. Die eigentlichen Alkalien (Kali, Natron) liefern in Wasser lösliche Seifen, die erdigen Alkalien, Erden und Metalloxyde liefern in Wasser unlösliche Seifen, daher entsehen auch seifige Niederschläge, wenn eine Seifenauflösung zur Lösung eines Erd- und Metallsalzes zugesetzt wird.

Die Seifen mit alkalischer Basis sind entweder harte an der Luft austrocknende Seifen oder sogenannte Schmierseifen. Die ersteren sind solche, die vorherrschend Natron als Basis enthalten, und aus Talg, Fett, Wachs, Baumöl und anderen an der Luft nicht austrocknenden Pflanzenölen verfertigt werden, letztere dagegen enthalten Kali und werden aus Fischthran und aus trocknenden Pflanzenölen gewonnen. Die Kaliseifen sind überhaupt in Wasser weit leichter löslich, als die Natronseifen. Die Seifen mit vorherrschendem ölsauren Kali, also welche durch Verseifung von elainreichen Pflanzenölen, z. B. Baumöl, Mandelöl, gewonnen sind, geben mit Weingeist eine auch in der Kälte flüssigbleibende Auflösung (Seifenspiritus), die Seifen dagegen, worin talg-

Sauerstoffes als basicirendes Princip fungiren, so dass die Zusammensetzung des erstern vielleicht den Verhältnissen $C^8H^{14}O^4 + O$ entsprechen dürfte.

saures Alkali vorherrscht, geben eine Auflösung, welche in der Kälte gelatinirt und die Hauptmasse des sogenannten Opodeldocs bildet. —

Officinelle seifige Verbindungen sind:

a. Sapo medicatus. Die zur innern arzneilichen Anwendung bestimmte Seife ist Oel-Natronseife, welche mit Anwendung von bestem Baumöl und Aetznatronlauge bereitet werden soll. Gewöhnlich schreiben die Pharmacopöen vor, 1 Theil Aetznatronlauge von 1,33 – 1,34 spec. Gew. mit der doppelten Menge des Oels durch anhaltendes Rühren in mässiger Wärme zu einer homogenen Masse zu vermischen, diese dann in Formen auszugiessen und so allmälig erhärten zu lassen. Nach diesem Verfahren bleibt das gebildete Glycerin der Seife beigemengt und erschwert sehr die vollkommene Austrocknung Behufs der Verwandlung in Pulver. Ausserdem reagirt solche Seife auch immer alkalisch und färbt Calomel grau. Diesem Uebelstande kann man nicht gut dadurch abhelfen, dass man die Quantität der Lauge vermindert, weil dann, was noch unangenehmer ist, leicht unverseiftes Oel in der Seife bleibt, welches bald ranzig wird und die Seife gelb färbt. Wird die überschüssiges Alkali enthaltende Seife in parallelepidische Stücke zerschnitten, an einem vor Staub gesicherten Orte dem Zutritte der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das freie Alkali allmälig in kohlensaures, wittert als solches aus und kann abgeschabt werden. Besser ist es aber jedenfalls, die erhärtete Seife von Neuem in dem halben Gewichte Wasser zu lösen und dazu ebensoviel, als man Wasser angewandt hat, von einer gesättigten Kochsalzauflösung zuzumischen. Hierdurch wird bewirkt, dass die Seife, welche in einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit von gewisser Concentration nicht gelöst bleiben kann, sich von der Flüssigkeit trennt und auf deren Oberfläche erhebt. Man lässt die Mischung noch eine kurze Zeit kochen, sodann erkalten, hebt die erstarrte Seife von der abgelagerten Flüssigkeit, worin das in der Seife vorhanden gewesene freie Alkali, das Glycerin und das Kochsalz enthalten sind, ab, befreit sie durch Abspülen mit reinem Wasser von der anhängenden Mutterlauge und schneidet sie in Stücken.

Es ist übrigens gut, eine etwas minder concentrirte Lauge, etwa von einem spec. Gew. = 1,30, anzuwenden, aber natürlicher Weise in einem etwas grösseren Verhältniss (auf 20 Theile Oel 13 Theile solcher Lauge) und die Verseifung durch Erwärmung im Wasserbade zu unterstützen, indem bei zu langsamer Einwirkung das Natron zum Theil wieder Kohlensäure anzieht. Will man noch schwächere Laugen benutzen, so ist es nothwendig, nach geschehener Verseifung die Abscheidung der Seife durch allmäligen Zusatz von Kochsalz in Substanz zu bewirken.

Folgende von *Mohr* (Pharmacop. universalis pag. 727) berechnete Tabelle giebt an, wieviel zur Verseifung von 20 Unzen Baumöl Aetznatronlauge von dem neben bemerkten spec. Gewichte erfordert wird.

Specif. Gewicht.		Unzen.	Drachmen.
1,47	—	7	3
1,44	—	8	½
1,40	—	8	5
1,36	—	9	5

Spec. Gewicht.		Unzen.	Drachmen.
1,34–1,35	—	10	—
1,32	—	10	$7\frac{1}{2}$
1,29	—	13	$1\frac{1}{2}$
1,23	—	15	5
1,18	—	19	2
1,12	—	27	6

Eine gut medicinische Seife ist fest, weiss, schlüpfrig im Anfühlen, fast geruchlos, von mildem Geschmack und enthält durchschnittlich 20 Proc. Wasser. Sie ist in reinem Wasser und Weingeist leicht löslich; die Auflösung wird durch alle Säuren und sauren Salze, so wie durch alle Salze, welche eine alkalische Erde oder ein Schwermetall zur Basis haben, zerlegt. Weder die geistige noch die wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung erleiden.

Die sogenannte spanische oder venetianische Seife (Sapo hispanicus s. alicantinus s. venetus) unterscheidet sich von der medicinischen Seife nur durch die mindere Reinheit des angewandten Oels. Nicht selten ist diese Seife auch durch geringe Spuren von Kupfer, von den Gefässen herrührend, verunreinigt, zuweilen kommen darin wohl auch erhebliche Mengen von Kieselerde und Thonerdhydrat, auch Leim als Verfälschungsmittel vor, wodurch das Gewicht der Seife nicht allein betrügerischer Weise vermehrt, sondern dieselbe auch befähigt wird, eine viel grössere Menge Wasser zu binden, als es sonst der Fall ist. Diese Verfälschungen bleiben beim Erwärmen der feingeschabten Seife mit der 4fachen Menge höchst rectificirtem Weingeist zurück.

b. Sapo plumbosus. Die schon seit alter Zeit bekannten Bleipflaster (Emplastrum Lythargyri et Cerussae), welche man durch Kochen von fettem Oel mit Bleiglätte oder Bleiweiss erhält, sind nichts anderes als Bleiseifen, d. h. Verbindungen von Bleioxyd mit den unter der Einwirkung dieser Base aus dem neutralen Oele entstandenen fetten Säuren (Oel- und Margarinsäure) mit vorwaltender Basis, also Gemenge von basisch-ölsaurem und basisch-margarinsaurem Bleioxyd. Wird zur Verseifung das Oel ganz oder theilweise durch Fett ersetzt, so enthält das Pflaster auch talgsaures Bleioxyd, wodurch es mehr oder weniger an Zähigkeit verliert und, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, kurz wird.

Bleiglättepflaster. 9 Theile Baumöl werden in einem geräumigen kupfernen Kessel so weit erhitzt, bis beim Eintröpfeln von etwas Wasser ein starkes knisterndes Geräusch entsteht, darauf werden unter stetem Umrühren nach und nach 5 Theile fein gepulverte Bleiglätte zugefügt und nun unter beständigem Eintröpfeln von kochendem Wasser und fortwährendem Umrühren die Erwärmung bei gelindem Feuer fortgesetzt. Die Operation muss so geleitet werden, dass das Zutröpfeln des Wassers stets von dem erwähnten Geräusch begleitet ist, hört dieses auf, so ist die Temperatur zu niedrig und es wird eine zu lange Zeit erfordert, um zum Ziele zu gelangen. Indess darf auch die Erhitzung nicht zu hoch gesteigert werden, indem dieses leicht eine Bräunung des Pflasters nach sich ziehen könnte. Durch Zusatz von etwas Mennige kann ein solcher Uebelstand verbessert werden. Bei

gut geleiteter Operation sind zur Verseifung von 30—40 Pfund Oel höchstens 2 Stunden erforderlich. Dass die Arbeit beendet ist, ersieht man theils daraus, dass die Masse weiss erscheint und beim Umrühren grosse Blasen wirft, theils dass eine in kaltes Wasser getröpfelte Probe sich zwischen den Fingern kneten lässt, ohne daran zu kleben. — Man kann das Bleipflaster auch ohne Anwendung von Wasser durch vorsichtiges Erhitzen des Oels bereiten, indem man gerade, wenn das Oel zu kochen anfangen will (315°), das Oxyd in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren zusetzt. Diese Operation erfordert aber viele Vorsicht, wenn das Pflaster nicht verbrennen soll. Hierbei wird das Glycerin wegen Mangel an Wasser, ohne welches es in isoliter Form nicht bestehen kann, zersetzt und Essigsäure erzeugt.

Bleiweisspflaster. Man nimmt auf 9 Theile Oel 16 Theile reines Bleiweiss und verfährt im Uebrigen in ähnlicher Weise. Hiebei ist jedoch zu berücksichtigen, dass wegen des starken Schäumens durch die entweichende Kohlensäure die Anwendung eines sehr geräumigen Kessels nothwendig ist, ferner dass anstatt des gewöhnlichen säurefreies Bleioxyd enthaltenden Bleiweisses, das neutrale kohlensaure Bleioxyd, wie man es durch Präcipitation eines Bleioxydsalzes mittelst kohlensauren Alkali's erhält, nicht angewandt werden kann, weil dieses keine Verseifung bewirkt. Wohl gelingt aber auch unter diesen Verhältnissen die Verseifung, wenn man, wie zuerst *Buchholz* angegeben, die Säurebildung vorher durch Kochen des Oel mit unfähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Bleiglätte einleitet, und dann erst Bleiweiss, wovon man eine entsprechende Menge weniger nehmen kann, zufügt. Das Bleiweisspflaster erscheint wegen einer geringen Menge mechanisch eingemengten kohlensauren Bleioxyds weisser als das Bleiglättepflaster.

Man hat in neuerer Zeit auch vorgeschlagen, das Bleipflaster auf nassem Wege zu bereiten durch Zersetzung von drittelessigsaurem Bleioxyd (§ 523) mittelst einer heissen wässrigen Lösung von Olivenölseife. Das also gewonnene Pflaster unterscheidet sich von dem vorhergehenden darin, dass es in der Hitze zu einer durchsichtigen Masse schmilzt und beim langen Aufbewahren eine viel grössere Härte und Sprödigkeit erlangt; jedenfalls kommt der Preis desselben auch viel höher zu stehen.

Sehr vortheilhaft dagegen dürfte es sein, sich anstatt des Baumöls der rohen Oelsäure zu bedienen, welche als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen gewonnen wird und bereits in den Handel kommt. Man nimmt auf 2 Theile Oelsäure 1 Theil Bleioxyd; die Vereinigung geht sehr rasch vor sich.

c. Sapo ferrosus. Man löst 5 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in der erforderlichen Menge Wasser auf und rührt die Lösung in eine heisse wässrige Lösung von 6 Theilen trockner Oelseife, wäscht den entstehenden grünlich weissen Niederschlag aus und schmilzt ihn zusammen, wobei er dunkler und allmälig braun wird.

SPIRITUS VINI.

Synonyme. Alcohol Vini, Vinum adustum forte. *Alcohol* ou *Esprit de Vin.* Weingeist, Alcohol.

§ 533. *Bildung.* Der Weingeist ist ein Produkt der weinigen Gährung. Der Ausdruck Gährung hat in wissenschaftlicher Beziehung eine ziemlich vage Bedeutung und stammt wie das sinnverwandte Wort Gas von dem altdeutschen Gäsch ab, was so viel bedeutet als Schaum, oder auch was den Schaum verursacht, nämlich Luft (so wie *Fermentum* in ähnlicher Weise von *fervere* gebildet ist); er bezeichnet ursprünglich einen von sichtbarer Luftentwickelung begleiteten, scheinbar freiwilligen Entmischungsprocess organischer Gebilde, doch hat man ihn im engern Sinne vorzugsweise zur Bezeichnung derjenigen von den derartigen Entmischungsprocessen angewandt, welche die Erzeugung von Weingeist und Essigsäure zum Zwecke haben, und die auch durch die Bezeichnungen weinige oder geistige und saure Gährung unterschieden werden, obgleich streng genommen die Essigsäurebildung von keiner Gasentwickelung begleitet ist.

Der Hauptprocess bei der Weinbereitung, Branntwein- und Bierbrauerei besteht im Wesentlichen in einer Umwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure und zwar nahe zu gleichen Theilen. Wasserleerer Krümelzucker ist nämlich $= C^{12}H^{24}O^{12}$ und zerfällt im Gährungsprocesse in $4\,CO^2$ und $2\,C^4H^{12}O^2$, d. h. in 4 MG. Kohlensäure und 2 MG. Alkohol. Die geistige Gährung setzt demnach unbedingt die Anwesenheit von Zucker voraus, und findet nie statt, wo dieser letztere fehlt. Im Safte der Weinbeeren ist diejenige Art des Zuckers enthalten, welche wegen ihres Mangels an Krystallisirbarkeit und ihrer Eigenschaft, aus der wässerigen Lösung in krümeligen Massen sich abzusondern, Krümelzucker (S. 32) genannt worden ist. In den Saamen der Cerealien, welche zur Branntwein- und Bierbereitung angewandt werden, eben so auch in den Kartoffeln ist kein oder doch nur sehr wenig fertig gebildeter Zucker enthalten, aber eine andere Substanz, Stärkemehl oder Amylum, welche fähig ist unter Einwirkung gewisser chemischer Agentien sich in Zucker zu verwandeln; nach geschehener Umwandlung tritt nun die geistige Gährung ein. Derjenige Stoff, welcher im Branntwein- und Biererzeugungsprocesse die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker veranlasst, ist ursprünglich in den Getreidekörnern nicht vorhanden, sondern er wird beim Malzen erzeugt. Das Malzen selbst besteht aber darin, dass man die Saamenkörner in Wasser einweicht, dann das Quellwasser ablässt und die aufgequollenen Körner in niedrigen Haufen aufschüttet und vertheilt, wo sie dann bald unter Wärmeentwickelung zu keimen beginnen; ist das Keimen bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten, so wird es durch Abkühlen und Austrocknen der Körner an der Luft (Luftmalz) oder auf sogenannten Malzdarren (Darrmalz) unterbrochen. Die also behandelten Körner, gewöhnlich wird Gerste angewandt, führen nun den Namen Malz; es hat sich in denselben während des Keimes eben die eigenthümliche Substanz entwickelt, deren Auflösung in Wasser die Eigenschaft besitzt, zwischen 65 und 75° C. die Umwandelung des

Stärkemehls zuerst in Gummi und dann in Zucker zu veranlassen. Durch eine höhere Erwärmung als die bezeichnete wird diese Wirksamkeit zerstört. Man kann diese Substanz, welche man mit dem Namen Diastas (vom griechischen Worte διάστασις hergeleitet, in Bezug auf ihr vermuthetes Vermögen, die unlöslichen Hüllen der Stärkekörner zu zersprengen und die darin eingeschlossene Flüssigkeit ausfliessen zu lassen) bezeichnet hat, aus den Malz isoliren, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande, sondern immer noch mit mehreren andern Stoffen vermengt. Doch auch in diesem unreinen Zustande besitzt das Diastas jene stärkeumwandelnde Eigenschaft in solchem Grade, dass eine Lösung, die 1 Theil davon enthält, 2000 Theile Stärke in Gummi *) und mit Sicherheit 1000 Theile in Zucker umwandelt. Das Diastas ist übrigens nicht der einzige Körper, welcher diese Eigenschaft besitzt; alle Säuren, in einem gewissen Zustande der Verdünnung angewandt, theilen dieselbe in mehr oder minder hohem Grade; doch ist noch bei keinem die Art und Weise der Wirkung ermittelt, und man hat sich bis dahin begnügt, sie als den Erfolg einer eigenthümlichen, unbekannten, gewissen Körpern inwohnenden Kraft zu bezeichnen, welche man katalytische Kraft genannt hat und die darin bestehen soll, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, bei gewisser Temperatur schlummernde Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen andern Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisirung hervorgebracht wird. (*Berzelius* Lehrb. VI. S. 19.)

Damit der Zucker die weinige Gährung erleide, reicht es übrigens nicht hin, dass derselbe in einer hinreichenden Menge Wassers aufgelöst sei und die Auflösung einem gewissen Wärmegrad ausgesetzt werde, sondern es ist hierzu noch die Gegenwart eines andern Körpers nothwendig, welcher eben wegen dieser Eigenschaft, die Gährung

---

*) Diese gummige Substanz, in welche das Stärkemehl unter dem Einflusse des Diastas übergeht, wird in Frankreich in der Heilkunst häufig angewandt, und hat sich als ein vortreffliches involvirendes Mittel erwiesen. Man hat es Dextrin genannt, von *dexter*, rechts, weil dessen wässerige Lösung in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationebene des polarisirten Lichtes nach rechts zu wenden, während im Gegentheil eine Auflösung des gewöhnlichen Gummis die Polarisationsebene nach links wendet, ähnlich der Auflösung des krystallinischen Krümelzuckers in Wasser, Die Bereitung dieses Dextrins geschieht auf folgende Weise. Man übergiesst in einem irdenen Gefässe 10 Theile gröblich gemahlenes Malz mit 400 Theilen Wasser von 60° Temperatur, lässt das Gemisch bei derselben Temperatur einige Stunden digeriren, seiht dann durch ein reines Sieb oder leinenes Seihetuch, giesst die Flüssigkeit in den Topf zurück, lässt von Neuem bis zu 70°, aber nicht darüber, warm werden, und rührt endlich, sobald diese Temperatur erreicht ist, 100 Theile mit kaltem Wasser angerührte Stärke allmälig hinzu. Sobald das Liquidum klar und dünnflüssig geworden, erhitzt man schnell bis zum Sieden, welches man nur eine kurze Zeit unterhält, giesst endlich durch ein dichtes wollenes Tuch, und verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Trockne. — Die trockne Masse erscheint blassgelb, durchscheinend, von muschligem, glänzenden Bruche, schmeckt schleimig und ist geruchlos. — Eine andere Art von Stärkegummi ist das im Handel unter dem Namen Leiocom vorkommende Präparat, welches durch Rösten des Stärkemehls in Cylindern bis zur gelbbraunen Farbe bereitet wird, und besonders beim Zeugdruck grosse Anwendung findet.

der Zuckerauflösung zu veranlassen, Gährmittel (Hefe) oder Ferment genannt wird, und dessen Wirkungsweise bis dahin eben so wenig erkannt ist, als die des Diastases bei der Zuckerbildung, des Emulsins bei der Umwandelung des Amygdalin's (§ 140) u. s. w., daher auch der Wirksamkeit der katalytischen Kraft zugeschrieben wird *). In den zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. in dem Safte der Trauben, Stachelbeeren, Runkelrüben, u. dgl. ist ausser mehreren andern Substanzen, die keinen wesentlichen Einfluss auf den Gährungsprocess ausüben, noch ein eigenthümlicher, stickstoffhaltiger Körper, für welchen Pflanzenleim, Kleber, Gluten, Gliadin, Zymon synonymische Bezeichnungen sind, enthalten, welcher, so lange er noch in der Pflanze eingeschlossen ist, auf den gleichzeitig vorhandenen Zucker nicht einwirkt, nach dem Auspressen des Saftes aber durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes eine eigenthümliche Modification erleidet, in deren Folge er eben jene katalytische Wirksamkeit erlangt. Im Verlauf des Gährungsprocesses selbst bildet sich in der gährenden

*) Dieses stimmt aber mit der eben gegebenen Erklärung von dem, was unter katalytischer Wirksamkeit zu verstehen sei, in sofern nicht überein, als einerseits die Wirksamkeit des Emulsins, des Diastases, der Hefe eine begrenzte ist, und anderseits diese Körper auch selbst im Verlaufe der durch sie hervorgerufenen Metarmophosen verschwinden, also nicht durch ihre blose Gegenwart wirken. Liebig äussert sich über den hier in Rede stehenden Gegenstand folgendermaasen. Der Process der Gährung ist die Fäulniss eines stickstofffreien Körpers, das heisst eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms, je nach ihren speciellen Anziehungen zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustand der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulniss (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöheten Temperatur an, und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines in Fäulniss (Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene Pflanzenleim, der Kleber, das vegetabilische Eiweiss, die man im Allgemeinen mit Ferment bezeichnet, eignen sich hierzu am besten: faulende thierische Stoffe können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen. Die Gährung oder Fäulniss findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höhern Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkenden Agentien zeigt, dass die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlasst eine neue Anordnung dieser Elemente: es entstehen neue zusammengesetzte Producte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, dass die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, dass jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einfluss, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nämlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf, indem sie aufhören in dem Zustand oder in der Ordnung zu beharrren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich anderweitig nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den grössten Theil des Sauerstoffs (Kohlensäure), auf der andern Seite eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält. — Diese höchst ansprechende Erklärung des Gäh-

Flüssigkeit ein Niederschlag, welcher im abgesonderten Zustande eben das ist, was man Hefe *) nennt, und an und für sich im hohen Grade das Vermögen besitzt, zuckerhaltige Flüssigkeiten, deren Zucker wegen Abwesenheit eines katalytischen Körpers keine Alkoholification erleidet, zur Gährung zu disponiren.

§ 534. *Verschiedene Arten des Weingeistes.* Der Weingeist ist, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, Bestandtheil aller gegohrenen Flüssigkeiten und kann, indem man diese letztern der Destillation unterwirft, von den gleichzeitig darin enthaltenen, nichtflüchtigen oder minder flüchtigen Gemengtheilen ganz oder zum Theile getrennt werden. Das gewonnene Destillat wird je nach dem Stoffe, welcher der Gährung unterworfen worden, mit verschiedenen Namen belegt, und man unterscheidet Arak (aus Reis), Cognac oder Sprit (aus geringen Weinsorten), Rum (aus Zucker), Korn- und Kartoffelbranntwein Diese Flüssigkeiten enthalten alle denselben Weingeist, dem sie ihre belebende und berauschende Kraft verdanken; was sie unterscheidet, sind eigenthümliche, mehr oder minder flüchtige saure Oele, die man, in sofern sie die Geruchs- und Geschmacksorgane unangenehm afficiren, Fusel oder Fuselöl **) nennt, und, welche vermöge ihrer Flüchtigkeit, sich gleichzeitig mit dem Weingeiste verflüchtigen und das Destillat verunreinigen. Der Branntwein aus Getreide und Kartoffeln ist besonders solchen Verunreinigungen unterworfen.

---

rungsprocesses hat der berühmte Urheber derselben noch weiter ausgeführt, und mit der ihm eigenen umfassenden Sachkenntniss noch auf viele andere, eben so räthselhafte chemische Naturprocesse auszudehnen versucht, in seiner an interessanten Thatsachen so reichen Schrift: Die *organische Chemie* in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, welche auch für den Arzt und den Pharmaceuten sehr viel des Beachtungswerthen enthält.

*) Die Hefe ist der stickstoffhaltige Bestandtheil des Pflanzensaftes, welcher in Folge einer durch den Einfluss der Luft und der begonnenen Gährung erlittenen Veränderung seine Löslichkeit verloren hat, und sich entweder bei rascher Gährung durch die entwickelte Kohlensäure emporgehoben als Schaum auf der Oberfläche der gährenden Masse (Oberhefe) oder bei langsamer Gährung vermöge seiner grössern spec. Schwere niederfällt, und am Boden der Gefässe sich ansammelt (Unterhefe). Je kürzere Zeit die abgeschiedene Hefe mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung geblieben, je weniger daher ihre eigene Desorganisation und die Umwandlung ihres Stickstoffgehaltes in Ammoniak vorgeschritten ist, desto grösser ist ihre Wirksamkeit als gährungsregendes Mittel; auch kann diese Wirksamkeit längere Zeit dadurch conservirt werden, dass man die Bedingungen der fortschreitenden Desorganisation, Luft und Feuchtigkeit, möglichst daraus entfernt. Es gründet sich hierauf die Darstellung der Press- oder Dauerhefe. — Mikroskopische Untersuchungen, welche in neuerer Zeit mit der Hefe angestellt worden sind, haben dieselbe angelblich als ein Aggregat zoophitischer Gebilde auf verschiedenen Stufen der Entwickelung erkennen lassen, und Veranlassung gegeben, den Process der Gährung, sowohl der sauren als auch der weinigen, als von einer bei der Hefenbildung sich entwickelnden und fortschreitenden organischen Lebensthätigkeit abhängig darzustellen. Diese Erklärung des Gährungprocesses als allgemeiner Satz aufgestellt, ist durchaus einseitig und in Widerspruch mit wohlgegründeten Erfahrungen, die Bildung von Essigsäure aus Alkohol ohne die Dazwischenkunft von lebensthätiger organisirter Materie betreffend; speciell genommen, kann sie wohl ganz richtig sein, drückt aber dann nur einen speciellen Fall des von *Liebig* aufgestellten, die Metamorphose organisch-chemischer Gebilde betreffenden, allgemeinen Grundgesetzes (vgl. die vorhergehende Note) aus.

**) Ueber den Ursprung der Fuselöle, ob sie Producte des Gährungsprocesses sind, oder ob sie bereits in die der Gährung unterworfenen Substanzen vorhan-

Officinelle Arten. In den Officinen werden verschiedene Arten von Weingeist vorräthig gehalten, welche sich von einander nur durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden, nämlich:

1. *Alkohol absolutus*, wasserfreier Weingeist. Er wird erhalten durch wiederholte Rectification von höchst rectificirtem Weingeist über solche Substanzen, welche grosse Anziehung zum Wasser besitzen und dasselbe innerhalb einer gewissen Temperatur mit grosser Intensität zurückhalten, ohne aber gleichzeitig chemisch-zersetzend auf den Alkohol einzuwirken, so unter andern geschmolzener salzsaurer Kalk oder Chlorcalcium. Man verfährt mit Anwendung dieses letzteren folgendermaassen: 10 Theile geschmolzenes, also wasserleeres Chlorcalcium werden in einem eisernen Mörser schnell zu einem groben Pulver zerstossen und dieses sogleich in eine Destillirblase, worin nach vorherigem Austrocknen 30 Theile höchst rectificirten Weingeistes gegossen worden sind, geschüttet und durch Umrühren mit einem hölzernen Stabe die

---

den waren, und sich nur bei der Destillation mit verflüchtigten, ist man noch nicht im Reinen, wahrscheinlich ist beides der Fall. So viel ist wenigstens gewiss, dass einige unzweifelhaft Producte sind von der wechselseitigen Einwirkung der in der gährenden Mischung enthaltenen Stoffe. So hat *Mulder* das Oel des Getreidebranntweins in zwei Oele zerlegt, von denen das eine Oenanthsäureäther, das andere eine eigenthümliches Oel war, welches der Entdecker Kornöl (*Oleum siticum*) genannt hat. Das unzerlegte, über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron (um das aufgenommene Kupfer zu entfernen) rectificirte und mittelst Chlorcalciums vollkommen ausgetrocknete Getreideöl ist hellgrüngelb, von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack; siedet erst bei + 281 ° C, wird aber schon bei 150° gebräunt, besitzt ein spec. Gew. = 0,8754 bei + 15°, löst sich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, wird von kohlensauren Alkalien nicht verändert, von ätzenden aber zersetzt, und Weingeist, Oenanthsäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt, und Kornöl abgeschieden. Dieses letztere ist hellgrüngelb, von sehr durchdringendem, dem von Phellandrium einigermassen ähnlichem Geruche und scharfem Geschmack. — Das Kartoffelfuselöl ist von *Dumas* und *Cahours* untersucht worden Im rohen Zustande ist es von rothgelber Farbe, und sehr unangenehmem, Uebelkeit und Kopfschmerz erregenden Geruche. Durch Umdestillation erhält man es in Gestalt eines farblosen ölähnlichen sehr flüssigen Liquidums von starkem, anfänglich nicht unangenehmen, später aber höchst eckelhaften, widrigem Geruch; der eingeathmete Dampf bewirkt Brustbeklemmung, Erbrechen, und reizt zum Husten; von scharfem, brennenden Geschmack; entzündlich, brennt mit blauweisser Flamme, siedet bei + 132° C, besitzt ein spec. Gew. = 0,8124 bei + 15°, wird bei — 20° fest, macht auf Papier verschwindende Fettflecke, nimmt beim Aufbewahren in lufthaltenden Gefässen eine saure Reaction an, löst sich leicht in Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen und Essigsäure auf, wenig in Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure violettroth gefärbt, durch Salpetersäure und Chlor zersetzt. Seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten nach verhält sie sich, ähnlich dem Alkohol, als das Hydrat eines organischen Oxyds ($= C^{10} H^{22} O + H^2O$), dessen Sauerstoff durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden kann, und welches sich mit Schwefelsäure zu einer der Aetherschwefelsäure analogen Säure verbindet. Das bis jetzt noch nicht isolirte Radical dieses ebenfalls noch hypothetischen Oxyds hat den Namen Amyl ($= C^{10}H^{22}$) erhalten, und das Kartoffelfuselöl wäre demnach Amyloxydhydrat.

Das Fuselöl, von welcher Art es sei, ist übrigens ein Gift, dessen Genuss auch in der Verdünnung, worin es im Branntwein enthalten ist, einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit ausübt. Man entfernt es aus dem Branntwein am zweckmässigsten durch Rectification desselben über $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{10}$ frisch ausgeglühten Holzkohlen oder mit Zusatz von $\frac{1}{500}$ Aetzkali bei einer Temperatur, welche + 75° C nicht übersteigt.

Auflösung befördert. Der Helm der Blase wird aufgesetzt, aber noch nicht lutirt, um nach einiger Zeit noch einige Male umrühren zu können. Wenn keine erhebliche Menge ungelösten Salzes mehr vorhanden ist, wird der Helm lutirt und $\frac{2}{3}$ von dem in Arbeit genommenen Weingeist abdestillirt und bei Seite gestellt; darauf wird etwas Wasser in die Blase gegossen und die Destillation so lange fortgesetzt, als noch Weingeist überdestillirt. Die Blase wird hierauf gereinigt, gut ausgetrocknet, die zuerst überdestillirten 20 Theile Weingeist, dessen spec. Gewicht 0,810—0,812 betragen wird, hineingegossen, abermals 10 Theile gepulvertes Chlorcalcium in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, darin aufgelöst und davon zuerst 1 Theil und dann 10 Th. überdestillirt. Diese 10 Theile werden als hinreichend entwässerter Weingeist unter obigem Namen aufbewahrt. In die Blase aber wird der zuerst überdestillirte 1 Theil und das letzte Destillat von der ersten Destillation zurückgegeben und die Destillation fortgesetzt, so lange als das Destillat die erforderliche Qualität eines höchst rectificirten Weingeistes zeigt. Dann wird ebenfalls etwas Wasser in die Blase gebracht, um das gebildete Chlorcalcium-Alcoholat zu zersetzen, und abermals destillirt, so lange als noch Geistiges übergeht. — Die wässerigen Chlorcalciumlösungen werden in einem eisernen Kessel von Neuem eingekocht und das trockne Salz dann abermals geschmolzen.

Der wasserleere Weingeist ist ein farbloses, dünnflüssiges, flüchtiges, leicht entzündliches Liquidum, von schwachem, angenehm geistigen Geruche, scharfem, brennenden Geschmack, dessen Ursache darin liegt, dass der reine Alkohol von den lebenden Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt und dieses bis zu dem Grade, dass sie dadurch absterben. Er besitzt ein spec. Gewicht = 0,792 bei + 20°C, siedet bei + 78°C bei 28″ Barometerstand, wird bei keiner bekannten Kälte starr, entzündet sich bei Annäherung eines flammenden Körpers und verbrennt bei hinreichendem Luftzutritte zu Wasser und Kohlensäuregas mit schwachleuchtender Flamme, aber unter bedeutender Wärmeentwickelung. Durch Zusatz von etwa $\frac{1}{9}$ Terpentinöl wird die Flamme starkleuchtend. Der Alkohol zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an und verdünnt sich, vermischt sich übrigens damit in allen Verhältnissen unter Wärmeentwickelung, das Volum der Mischung ist kleiner als das ursprüngliche Volum der beiden Flüssigkeiten. Die stärkste Zusammenziehung findet statt bei dem Verhältnisse von 53,935 Vol. Alkohol und 49,836 Vol. Wasser, worin der Sauerstoff des Wassers das Sechsfache von dem des Alkohols beträgt, man erhält 100 Volume einer Mischung, deren spec. Gewicht 15°C = 0,927. Der Siedepunkt einer Mischung von Alkohol mit Wasser steigt mit dem Wassergehalt bis zu einer gewissen Gränze. Weingeist von 94 Proc. besitzt denselben Siedpunkt, wie reiner Alkohol; Weingeist von 96—99 Proc. siedet bei einer etwas niedrigeren Temperatur, daher bei der Destillation solchen Alkohols zuerst ein wasserhaltigeres und zuletzt ein wasserleeres Destillat übergeht.

Der reine Alkohol enthält in 100 Gewichtstheilen 52,66 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff und 34,44 Sauerstoff; sein spec. Gewicht im Gaszustande beträgt nach der Beobachtung 1,6133 und nach der Rechnung

1,6006, schliesst folglich in einem Volum 1 Vol. Kohlenstoffgas, 3 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas ein, woraus für sein AG. der Werth $= C^2H^6O = 290,31$ hervorgeht; diess stimmt aber genau mit dem VG. AG. und MG. des Methyloxyds überein, so dass also die chemische Constitution wohl auf keinem Falle der Formel $C^2H^6 + O$ entsprechen kann. Der Alkohol ist an und für sich vollkommen neutral und verhält sich im isolirten Zustande als eine indifferente ternäre Combination erster Ordnung; dem Einflusse kräftiger chemischer Agentien unterworfen, erleiden jedoch die denselben constituirenden Elemente eine Umsetzung und trennen sich in Aethyloxyd und Wasser oder in Wasser und Aether, je nach dem nämlich der einwirkende Körper ein Bestreben hat sich mit Aethyloxyd oder mit Wasser chemisch zu verbinden. Diese häufig, besonders unter dem Einflusse kräftiger Säuren, eintretende Zersetzungsweise des Alkohols hat Veranlassung gegeben, denselben als eine binäre Verbindung von Aethyloxyd und Wasser, also als Aethyloxydhydrat ($= C^4H^{10}O + H^2O$) zu betrachten, womit aber sein Verhalten im isolirten Zustande nicht übereinstimmt; beide, Alkohol und Aethyloxydhydrat, verhalten sich vielmehr als metamerische Modificationen einer und derselben Elementarcombination, von denen freilich die letztere bis jetzt noch unbekannt ist.

2. *Spiritus Vini alcoholisatus*, alkoholisirter Weingeist besitzt ein spec. Gew. zwischen 0,810 und 0,820 und enthält 8—10 Proc. Wasser.

3. *Spiritus Vini rectificatissimus*, höchst rectificirter Weingeist besitzt ein spec. Gewicht zwischen 0,835 und 0,845 und enthält 15—18 Proc. Wasser.

4. *Spiritus Vini rectificatus*, rectificirter Weingeist von 0,895 bis 0,905 spec. Gewichte und 40—44 Proc. Wassergehalt.

535. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Weingeist am Geruche und der Entzündlichkeit bei Annäherung eines brennenden Körpers; die Stärke desselben wird mittelst einer eigends dazu construirten (Alkoholometer), oder auch jeder andern, das specifische Gewicht von leichten Flüssigkeiten angebenden Senkwage (Areometer) erforscht*) — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch den reinen Geruch und Geschmack. Der Branntwein wird nämlich zuweilen auf eine solche Weise verfälscht, dass er für die Gesundheit schädlich werden kann, indem beim Abziehen des Lutters Tabacksblätter oder andere scharfe, den Gaumen reitzende Stoffe mit in die Blase geworfen werden, wodurch Nicotin u. dgl. mit dem Branntwein übergehen und denselben, bei geringerem Alkoholgehalt berauschender machen;

b. durch Indifferenz gegen genässte Reagenspapiere — gegenfalls ist er durch saure oder alkalische Substanzen verunreinigt;

c. durch Abwesenheit aller metallischen Verunreinigungen, als Blei, Kupfer, Arsenik. Die beiden ersteren Metalle können von der Kühlgeräthschaft herrühren

*) Im Handel wird der Preis des Branntweins gewöhnlich nach 10800 Proc. bestimmt, wobei man sich ein Fass von 200 Quart Inhalt denkt, in welchem sich 54 procentischer Branntwein befindet, nämlich $200 \times 54 = 10800$. Ist dasselbe Fass mit 65 procentischem Spiritus gefüllt: so enthält es $200 \times 65 = 13000$ Procente, denn 10800 Proc. in 65 procentigem Spiritus haben nur einen Rauminhalt von $\frac{10800}{65} = 166\frac{2}{13}$ Quart.

das letztere aber von der nutzlosen, aber höchst strafbaren Gewohnheit mancher Branntweinbrenner, beim Destilliren arsenige Säuren in die Blase zu werfen. Man erforscht diese Verunreinigungen am besten auf die Art, dass man zu 8—16 Unzen von dem verdächtigen Weingeiste reine Salzsäure bis zur starken sauren Reaction zusetzt, den Alkohol abdunstet, den wässerigen Rückstand filtrirt und mit Schwefelwasserstoffgas anschwängert: wenn metallfreier Weingeit angewandt worden, so findet keine Reaction statt, gegentheils tritt eine mehr oder weniger farbige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein, dessen Natur sich am besten auf die Art weiter ermitteln lässt, dass man ihn sammelt, in etwas weniger Salzsäure, wozu einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, durch Verdunsten von der überschüssigen Säure befreit, sodann successiv mit Schwefelsäure auf Blei, mit Blutlaugensalz auf Kupfer und mit essigsaurem Kupferoxyd-Ammoniak auf Arsenik prüft;

d. durch Abwesenheit allen Fuselöls Die gewöhnliche Probe besteht darin, dass man etwas von dem Weingeiste auf der Hand verdunsten lässt, wo dann, wenn derselbe rein war, kein Geruch zurückbleiben darf. Grössere Gewissheit erlangt man jedoch, wenn man etwa 1000 Grane des zu prüfenden Weingeistes mit 30 Gran Aetzkaliflüssigkeit vermischt, die Mischung in einer Porcellanschaale über der Weingeistlampe bis auf den achten Theil verdunstet und nun zu dem Rückstande verdünnte Schwefelsäure zumischt. — Die Anwesenheit des Fuselöls wird sich zugleich durch einen eigenthümlichen, widerlichen Geruch zu erkennen geben;

e. durch Ungefärbtbleiben am Lichte, nachdem zuvor einige Tropfen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugesetzt worden, eine röthliche Färbung verräth die Anwesenheit organischer Substanzen, wenn z. B. der Weingeist nicht reinlich rectificirt oder in hölzernen Gefässen aufbewahrt worden ist *)

STANNUM.

$Sn = 735{,}29.$

Synonyme. Jupiter. *Etain.* Zinn.

§ 536. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Zinn gehört zur Abtheilung der leicht oxydablen Schwermetalle und kommt im Mineralreiche ziemlich sparsam vor, meistens durch Sauerstoff als Zinnstein $= SnO^2$, seltener durch Schwefel vererzt im sogenannten Zinnkies (eine Verbindung von geschwefeltem Zinn, Kupfer und Eisen).

*) Zuweilen, besonders im Herbste, wo das Getreide noch viel von seiner ursprünglichen Feuchtigkeit enthält, wird ein Branntwein erhalten, welcher einen eigenen flüchtigen Stoff enthält, der besonders beim Riechen an dem erwärmten Branntwein Augen und Nase reitzt, und ähnlich wie eine Auflösung des Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker, und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden. Es ist unbekannt, wie dieser Stoff entsteht und was er ist. Er verbindet sich nicht mit Basen, da er flüchtiger als Branntwein ist, so lässt er sich durch Destillation des letzteren in einer concentrirten Form erhalten. Vermittelst eines fetten Oeles lässt er sich aus dem Alkohol, besonders dem verdünnten, ausziehen, und durch Destillation des Oeles mit Wasser erhält man ihn in destillirtem Wasser aufgelöst. Nach 2 bis 3 Monaten verschwindet er gänzlich aus dem Branntwein, selbst wenn dieser in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird; wahrscheinlich erleidet er hierbei eine freiwillige Zersetzung. In Wasser aufgelöst, erhält er sich am längsten. (*Berzelius* Lehrbuch VIII. S. 123).

Das aus diesen Erzen nach vorhergegangenem Pochen, Schlemmen und Rösten durch Reduktion mittels Kohle gewonnene und in den Handel kommende Zinn ist immer mehr oder weniger mit fremden Metallen, als Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon und Blei verunreinigt; am reinsten ist das ostindische (Malakka- und Bankazinn), dann das englische, am wenigsten rein das deutsche (sächsische).

Das reine Zinn besitzt eine silberweisse Farbe und Silberglanz, kann geschabt und geschnitten werden, ist sehr hämmerbar, lässt sich gut strecken und in dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) ausschlagen; sein spec. Gewicht ist = 7,30 – 7,45, Schmelzpunkt bei 223—230°C. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hält sich das Zinn lang unverändert, mit der Zeit wird es aber matt und bekommt einen Stich ins Gelbliche, was von einer oberflächlichen Oxydation herrührt. Von kaustischen Alkalien, wasserhaltiger Schwefelsäure und reiner Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst; von concentrirter Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen und unter Entwickelung von Stickoxydgas in weisses Oxyd verwandelt, aber nicht aufgelöst; vegetabilische Säuren lösen das Zinn nur an den Stellen auf, wo es gleichzeitig von der Luft berührt wird, ebenso die Auflösungen verschiedener Salze, besonders von Salmiak und Alaun, doch ist die Menge des aufgelösten Metalles immer nur unbedeutend. Auf diese schwierige Auflöslichkeit des Zinns gründet sich die vielfache Anwendung desselben zu verzinnten und zinnernen Kochgeschirren und anderen Gefässen. Auch sind geringe Beimischungen von Zinn zu Speisen bei weitem minder schädlich als die von Kupfer und Blei, welche Metalle bei Gegenwart von regulinischem Zinn nicht oxydirt, folglich auch nicht aufgelöst werden. Ueberhaupt fällt das Zinn die meisten Metalle aus ihren Auflösungen, selbst wird es aber aus seinen sauren Auflösungen durch Zink gefällt.

§ 537. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das metallische Zinn leicht an seinen physischen Eigenschaften und seinem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre: es überzieht sich schnell mit einer weissen Haut von Zinnoxyd, ohne einen Beschlag auf der Kohle abzusetzen. — Die Reinheit des Zinns wird erkannt:

a. an der reinen Silberfarbe, ohne alle Zeichen von Krystallisation — je bläulicher oder grauer, oder krystallinisch geadert, desto mehr enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon; Arsengehalt macht zwar das Zinn weisser, aber auch härter und spröder;

b. an dem Verhalten vor dem Löthrohre: auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, darf es nämlich weder irgend einen Geruch entwickeln, noch auch einen Beschlag auf der Kohle absetzen — gegenfalls giebt ein knoblauchartiger Geruch Arsen, ein gelber Beschlag Blei, ein weisser Antimon oder Zink zu erkennen;

c. an der vollständigen Auflöslichkeit in erwärmter reiner Salzsäure, und dem Klarbleiben der Auflösung beim Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure. — Zinn, welches Arsenik, Antimon oder Kupfer enthält, hinterlässt ein in Salzsäure unlösliches schwarzes Pulver, bleihaltiges Zinn giebt mit Salzsäure eine Auflösung, welche beim Erkalten kleine glänzende Blättchen von Chlorblei absetzt, und worin nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure, Schwefelsäure eine weisse Fällung von schwefelsaurem Blei verursacht.

§ 538. *Zinnverbindungen.* Das Zinn geht mit Sauerstoff 2 Ver-

bindungen ein, worin auf 100 Theile Zinn 13,6 und 26,2 Sauerstoff enthalten sind. Die erstere Verbindung wird Zinnoxydul (Oxydum stannosum = SnO), die zweite Zinnoxyd (Oxydum stannicum SnO^2) genannt; beide vereinigen sich wieder mit einander zu Zinnsesquioxyd oder Zinnoxydul-oxyd (Sn^2O^3 oder $SnO + SnO^2$).

Das Zinnoxydul wird gebildet bei der Behandlung von Zinn mit mässig verdünnter Schwefelsäure; es entwickelt sich Wasserstoffgas und die Flüssigkeit enthält schwefelsaures Zinnoxydul. Bei der Behandlung von Zinn mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Entwicklung von Wasserstoffgas Zinnchlorür, dessen Auflösung gegen Reagentien sich ganz ähnlich der Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul verhält, und kohlensaures Alkali schlägt aus beiden Lösungen, unter Entweichen der Kohlensäure, weisses Zinnoxydulhydrat nieder, welches in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, beim Aufkochen der Flüssigkeit aber, worin es sich suspendirt befindet, sein Wasser abgiebt und in wasserleeres Zinnoxydul von schwarzgrauer Farbe sich verwandelt. — Kaustisches Kali schlägt ebenfalls Zinnoxydulhydrat nieder, löst es aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf; die Lösung zersetzt sich aber bald, es scheidet sich metallisches Zinn als grauschwarzes Pulver ab und die Flüssigkeit enthält Zinnoxydkali. Das Zinnoxydul vereinigt sich mit den Säuren zu Zinnoxydulsalzen (Sales stannosi), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Die ersteren röthen Lakmuspapier und werden durch Wasser theilweise zersetzt, indem sich das neutrale Salz theilweise in ein saures, welches aufgelöst bleibt, und in ein basisches Salz, welches als ein weisser Niederschlag sich absondert, trennt. Die in Wasser unlöslichen Zinnoxydulsalze werden durch Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Die Zinnoxydullösung, so wie die des Zinnchlorürs ist besonders durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff und zu gewissen Metalllösungen, besonders Gold- und Quecksilberchloridlösung, ausgezeichnet.

Schwefelwasserstoff bringt in der Zinnoxydul- und Zinnchlorürlösung einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür (SnS) hervor, welcher in caustischen und geschwefelten Alkalien, obwohl etwas schwierig, doch vollständig löslich ist. Am leichtesten geht noch die Auflösung vor sich, wenn man gelbes (höher geschwefeltes) Schwefelammonium anwendet, das Zinn befindet sich aber in dieser Lösung als Zinnsulfid gelöst, und Säuren bringen darin einen gelben Niederschlag hervor.

Goldchlorid bringt einen violetten, ins braunrothe sich neigenden Niederschlag hervor, welcher sehr lange suspendirt bleibt. Hat man der Lösung etwas Salpetersäure zugesetzt, jedoch ohne zu erwärmen, so ist die entstehende Färbung mehr purpurn.

Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss zugesetzt, veranlasst die Entstehung eines weissen Niederschlages, welcher Quecksilberchlorür (Calomel) ist. Bei vorwaltender Zinnlösung ist der Niederschlag grau durch eingemengtes metallisches Quecksilber.

Die saure Zinnoxydul- oder Zinnchlorürlösung absorbirt sehr begierig Sauerstoff aus der Luft, wobei Zinnoxyd oder Zinnchlorid gebildet wird. Wenn die Säure, womit das Zinnoxydul verbunden war,

Essigsäure ist, so scheidet sich das Zinnoxyd allmälig vollständig in Gestalt eines gelatinösen weissen Absatzes aus und die Flüssigkeit ist zinnfrei.

Zinnsesquioxyd Wenn man Zinnchlorür mit einer Auflösung von Eisenchlorid, zu welcher so lange Ammoniak zugesetzt ist, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, versetzt, und bei einer Temperatur zwischen 50 — 60° damit digerirt, so bildet sich ein gelblich-weisser Niederschlag, welcher, da Eisenchlorür in der Flüssigkeit sich gebildet hat, auf 2 MG. Zinn 3 MG. Sauerstoff enthält; nämlich:

Eisenoxyd.		Zinnchlorür.		Eisenchlorür		Zinnsesquioxyd
Fe^2O^3	+	$2\,SnCl^2$	=	$2\,FeCl^2$	+	Sn^2O^3.

Ammoniak, worin Zinnoxydul höchst wenig löslich ist, löst diesen Niederschlag auf und die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure bildet mit einer Goldchloridlösung Goldpurpur, was mit einer Zinnoxydlösung nicht stattfindet.

Das Zinnsesquioxyd besitzt, frisch gefällt, eine sehr schleimige Beschaffenheit und lässt sich schwer abfiltriren. Beim Erwärmen in einer sauerstofffreien Atmosphäre giebt es alles Wasser ab und verwandelt sich in ein graubraunes Pulver. Höchst wahrscheinlich ist es keine selbstständige Oxydationsstufe, sondern ein Zinnoxydul-oxyd.

Zinnoxyd wird im wasserleeren Zustande gewonnen, sowohl durch Erhitzen von reinem Zinn beim Luftzutritt als auch durch Glühen von Zinnoxydhydrat. Dieses Zinnoxyd ist in Säuren gänzlich unlöslich, und lässt sich nur dann wieder darin auflösen, wenn man es vorher mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali schmilzt. — Das hydratische Zinnoxyd existirt in 2 verschiedenen Modificationen, welche, obgleich rücksichtlich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung nicht unterschieden, doch in Bezug auf das chemische Verhalten sehr wesentlich unter einander abweichen. Das eine Zinnoxydhydrat wird beim Erwärmen von Zinn mit mässig verdünnter Salpetersäure gebildet, das andere durch Zersetzung einer Zinnchloridlösung mit kaustischem Kali. Das erstere bildet ein dichtes weisses Pulver, das andere wird in Gestalt einer gallertartigen Masse gewonnen, welche zu glasähnlichen Stücken eintrocknet.

Beide Sorten röthen angefeuchtetes Lakmuspapier; jenes wird nicht von Salpetersäure aufgelöst, dieses löst sich darin so stark auf, dass die Flüssigkeit zusammenziehend schmeckt. Jenes löst sich nicht in Schwefelsäure, auch nicht, wenn dieselbe concentrirt ist, geht aber damit eine Verbindung ein, aus welcher Wasser die Schwefelsäure auszieht; dieses löst sich selbst in verdünnter Schwefelsäure auf, durch Kochen scheidet es sich nicht aus. Jenes verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer in Salzsäure unlöslichen und in reinem Wasser löslichen Verbindung, welche aus der Auflösung durch Salzsäure gefällt wird; dieses löst sich leicht in Salzsäure auf, wie gross auch der Ueberschuss an Säure sein mag. Man kann das eine Oxyd leicht in das andere umwandeln. Kocht man die Zinnchloridlösung mit Salpetersäure, so ändert sich der grösste Theil des Oxyds in das Oxyd um, welches man mit Zinn und Salpetersäure erhält; dampft man das mit Salpetersäure erhaltene dagegen mit Chlorwasserstoffsäure ein und

destillirt den Rückstand, so giebt ein Theil davon Zinnchlorid, woraus man alsdann das andere Oxyd darstellen kann. Beide Oxyde lösen sich in kohlensauren und kaustischen Alkalien auf; fällt man sie daraus mit Säure, so zeigen sie dieselben Eigenschaften als vor der Auflösung. In den Verbindungen mit Basen kann man diese beiden Oxyde nicht unterscheiden (*Mitscherlich*).

Die Auflösung des Zinnoxyds in Säuren, welche man erhält, entweder indem man die saure Zinnoxydullösung an der Luft sich vollkommen oxydiren lässt, oder indem man das präcipitirte Zinnoxydhydrat in Säuren auflöst und ebenso die Zinnchloridlösung sind durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff characterisirt:

Schwefelwasserstoff bringt nämlich in den genannten Lösungen einen blassgelben Niederschlag hervor. Dieser Niederschlag (Zinnsulfid = SnS^2) ist in einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien schwierig, leichter in reinen, sehr leicht in geschwefelten Alkalien (z. B. Schwefelammonium) löslich und wird aus diesen Auflösungen mit der ursprünglichen Farbe wieder niedergeschlagen. Kochende concentrirte Salzsäure löst ihn zu Zinnchlorid auf. Wird die mittelst kaustischem Kali's bewirkte Lösung mit Kupferoxyd gekocht, so bildet sich Schwefelkupfer und Zinnoxyd, welches letztere in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Ebenso bildet sich auch auflösliches Zinnoxyd-kali, wenn man das gelbe Zinnsulfid mit Salpeter schmilzt. Wird das auf die eine oder die andere Art gewonnene Zinnoxyd-kali, oder richtiger zinnsaure Kali mit Salpetersäure neutralisirt und mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak versetzt, so entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von Zinnoxydhydrat; wird es mit Salpetersäure allein übersättigt und eingedampft, so scheidet sich anomales Zinnoxydhydrat aus.

Die geglühten Zinnoxydverbindungen müssen, um in den auflöslichen Zustand zurückgeführt zu werden, mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte kohlensaurem Alkali geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung zeigt nun gegen Schwefelwasserstoff das eben beschriebene Verhalten.

Ausserdem können die Zinnverbindungen, gleichviel ob sie löslich oder unlöslich sind, ob das Zinn darin als Oxyd oder Oxydul enthalten ist, auch rücksichtlich ihres Zinngehalts leicht auf trocknem Wege mittelst des Löthrohrs erkannt werden. Wird nämlich eine solche Verbindung mit Soda und etwas Borax oder besser mit einem Gemeng von gleichen Theilen Soda und Cyankalium gemengt und im Kohlengrübchen der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohlentheilchen in einem Mörser mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohlen alsdann abschlemmt (*Fresenius*).

STANNUM HYPOCHLORATUM.

$SnCl^2 + 3\,H^2O = 1515{,}386$.

Synonyme. Stannum muriaticum oxydulatum, Murias s. Hydrochloras, Stannum protochloratum, Chloretum stannosum, Protochloretum Stanni. *Protomuriate* ou *Protochlorure d'Etain.* Zinnchlorür, salzsaures Zinnoxydul.

§ 539. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Zinnchlorür wird in grosser Menge in der Färberei und Zeugdruckerei angewandt, zu diesem Behufe fabrikmässig bereitet und kommt in den Handel unter dem Namen Zinnsalz vor. Dasselbe Präparat wird auch als Reagens und in neuerer Zeit auch als Arzneimittel angewandt. Zu solchem Behufe ist aber das käufliche Zinnsalz nicht tauglich, sondern es muss hiezu eigends bereitet werden, indem man in einem Glaskolben 1 Th. geraspeltes reines Zinn mit 3 Th. officineller reiner Salzsäure übergiesst, den Kolben in das Sandbad setzt und in mässiger Wärme so lange behandelt, als noch Gasblasen entweichen. Darauf wird der Kolben nebst Inhalt stärker erhitzt, bis ungefähr nur noch 1 Theil Flüssigkeit übrig ist. Man giesst jetzt den Inhalt des Kolbens noch heiss in ein vorher erwärmtes Becherglas aus und stellt es an einen kühlen Orte hin, wo dann wasserhaltiges Zinnchlorür in Krystallen anschiesst. —

Das krystallisirte Zinnchlorür stellt farblose, durchsichtige nadelförmige Krystalle oder 4seitige Prismen dar, welche in 100 Th. 48,52 Zinn 29,24 Chlor und 22,26 Wasser *(Graham)* enthalten; es ist in wenigem Wasser leicht und ohne Zersetzung, in vielem Wasser mit weisser Trübung löslich, indem eine Verbindung von Zinnchlorür und Zinnoxydul sich ausscheidet, Chlorwasserstoffsäure entsteht und Zinnchlorür in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Werden die Krystalle in einer Retorte allmälig erhitzt, so geht zuerst Wasser, dann etwas Chlorwasserstoffsäure mit etwas Zinnchlorür, und endlich, wenn die Erwärmung bis zum Rothglühen gesteigert wird, destillirt etwas Zinnchlorür als farbloses Gas über, welches sich in der gewechselten Vorlage als eine farblose Flüssigkeit condensirt. Diese erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. — Die Zinnchlorürlösung absorbirt begierig Sauerstoff aus der Luft und wird durch Absatz von Zinnoxyd trübe, während die Flüssigkeit Zinnchlorid enthält. Hat man dem Auflösungswasser etwas Salzsäure zugesetzt, so findet keine Trübung statt. Die saure Zinnchlorürlösung reducirt noch kräftiger als die Zinnoxydulsalze eine grosse Anzahl von Sauerstoff- und Chlorverbindungen, indem das Zinnchlorür sich hiebei in Zinnchlorid verwandelt. Eisenoxydsalze werden dadurch in Oxydulsalze, Eisenchlorid in Eisenchlorür u. s. w. verwandelt; die arsenige und Arsen-Säure werden zu Metall reducirt. Aus den Quecksilber- und Silberverbindungen wird das Quecksilber und Silber metallisch abgeschieden.

Das Zinnchlorür geht mit mehren alkalischen Chlormetallen, so mit Chlorkalium und Chlorammonium Verbindungen ein, welche auch krystallisirt dargestellt werden können, und Krystallwasser enthalten, nämlich:

$KCl^2 + 2\,SnCl^2 + 3\,H^2O$ und $N^2H^8Cl^2 + 2\,SnCl^2 + 3\,H^2O$.

§ 540. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Zinnchlorür als solches an dem dunkelbraunen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin verursacht, und der vollständigen Löslichkeit dieses Niederschlages in einer grossen Menge gelben Schwefelammoniums — Die Reinheit geht daraus hervor, das die durch Schwefelwasserstoffgas vollkommen ausgefällte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt.

STANNUM HYPERCHLORATUM.

$SnCl^4 = 1620,600.$

Synonyme. Stannum muriaticum oxydatum, Chloretum stannicum. *Deutomuriate* ou *Deutochlorure d'Etain* Salzsaures Zinnoxyd, Chlorzinn im Maximo des Chlorgehalts, Doppelt-Chlorzinn.

§ 541. *Bereitung und Eigenschaften.* *a.* Man setzt ein Gemisch aus gleichen Theilen Zinnchlorürlösung von 1,55 spec. Gew. und officineller Salzsäure in einem flachen Gefässe so lange dem Zutritte der Luft aus, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen verdünnter Goldchloridlösung keine Färbung veranlasst, oder bis Indigolösung dadurch nicht mehr entfärbt wird.

b. Man leitet in eine Zinnchlorürlösung Chlorgas ein, so lange als dieses noch davon absorbirt wird.

c. Man erhitzt in einer geräumigen Porzellanschaale ein Gemisch aus 4 Theilen Zinnchlorürlösung von der oben bemerkten Concentration und 3 Theile concentrirte Salzsäure, oder von 3 Theilen Zinnsalz (krystallisirtes Zinnchlorür) und 4 Theilen Salzsäure bis nahe zum Sieden, entfernt die Schaale dann vom Feuer und fügt nun concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen so lange zu, als noch ein Aufwallen stattfindet. Findet letzteres nicht sogleich beim Zusatze der Salpetersäure statt, so ist die Mischung noch nicht heiss genug, und muss in das heisse Sandbad zurück gebracht werden, bevor man mit dem Salpetersäurezusatz fortfährt. Zuletzt, wenn die Oxydation sich ihrer Vollendung naht, tritt gewöhnlich eine stürmische Gasentwickelung (Stickoxydulgas) ein, in Folge dessen die Flüssigkeit leicht übersteigt; man verhindert dieses am besten durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser, welches man zu diesem Behufe bereit hält. Das gewonnene flüssige Zinnchlorid (salzsaures Zinnoxyd) kann durch Verdunsten beliebig concentrirt werden.

Im wasserleeren Zustand, wie man es durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Zinn und 5 Th. Quecksilberchlorid und Umdestilliren des vom metallischem Quecksilber getrennten Destillats erhält, ist das Zinnchlorid eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. = 2,28 besitzt, bei 120° kocht, und an der Luft stark raucht; sie führte ehemals den Namen Spiritus fumans Libavii. Mit einem Drittel seines Gewichts Wasser versetzt erstarrt es krystallinisch zu Zinnchloridhydrat, welches in dem flüssigen wasserleeren Chlorid untersinkt. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man das obige auf nassem Wege bereitete flüssige Zinnchlorid so weit verdunstet, bis eine Probe beim Erkalten Krystalle absetzt. Werden diese Krystalle

mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so gehen sie dieser Wasser ab, und wasserleeres Chlorid geht über.

Das Zinnchlorid wird nicht als Arzneimittel, sondern nur in der Technik, besonders in der Färberei und Zeugdruckerei angewandt. — Das Zinnchlorid geht ebenfalls mit alkalischen Chloriden Doppelverbindungen ein; das sogenannte Pinksalz ist Ammonium-Zinnchlorid = $N^2H^8Cl^2 + SnCl^4$.

STANNUM OXYDATUM ALBUM.

$SnO^2 = 935,296$.

Synonyme. Oxydum stannicum. *Deutoxyde d'Étain.* Zinnoxyd.

§ 542. *Bereitung und Eigenschaften.* Wird metallisches Zinn in einem etwas weiten irdenen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt es und die Oberfläche des flüssigen Metalls bedeckt sich bald mit einer weisslich grauen Haut, welche nach dem Abziehen sich bald wieder erneuert, bis alles Metall darin verwandelt ist. Dieses Pulver ist ein Gemenge von metallischem und von oxydirten Zinn und wird bei starkem Erhitzen weisser, indem es vollständig zu Oxyd verwandelt wird. Das auf diese Art gewonnene Zinnoxyd nennt man Zinnasche (Cinis Jovis); es wird, nachdem es fein gerieben und geschlemmt worden, als Polirmittel angewandt.

Das Zinnoxyd hat die Eigenschaft sich in Glasflüssen aufzulösen und diese undurchsichtig, milchweiss zu machen, daher es auch zur Fabrikation des Email's und des sogenannten Milchglases benutzt wird. Zu diesem letzten Zwecke kann man aber auch das auf nassem Wege mittelst Salpetersäure dargestellte Zinnoxyd benutzt werden. Diese Darstellung geschieht folgendermaassen: man giesst in eine geräumige Porcellanschaale, welche von den darin zu behandelnden Stoffen nur zur Hälfte angefüllt wird, 4 Theile Salpetersäure von 1,33 und 2 Th. Wasser, und schüttet nun in diese Mischung 2 Th. Zinn, welches durch Giessen in Wasser zertheilt worden ist. Wenn die Einwirkung sehr heftig zu werden beginnt, giesst man kaltes Wasser in kleinen Portionen zu, und rührt zuweilen mit einem Porcellanspatel um. Sobald keine Gasentwickelung mehr statt findet und das Zinn in einen weissen Brei verwandelt ist, verdünnt man diesen mit Wasser, und schlemmt das so gebildete Zinnoxydhydrat von dem wenigen rückständigen nicht oxydirten Zinn in ein geräumiges irdenes Gefäss ab. Man lässt absetzen, giesst das Wasser ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser u. s. f., bis alle freie Säure entfernt ist. Man sammelt endlich das Oxyd in einem Spitzbeutel, lässt gut abtropfen, und trocknet es zuletzt auf unglasirten Thonplatten. Zehn Theile Zinn geben etwas über 13 Th. trockenes Oxydhydrat. In der Glühhitze verliert es sein Wasser (11 Proc.) und wird hellgelb. —

§ 543. *Erkennung und Prüfung.* Das Zinnoxyd wird als solches am besten durch die Löthrohrprobe erkannt (vgl. § 538). Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass mässig verdünnte Salpetersäure nichts davon aufnimmt. Die käufliche Zinnasche enthält nicht selten eine bedeutende Menge Bleioxyd, welches durch die Salpetersäure ausgezogen wird und sich durch die entstehende schwarze Trü-

bung beim Eintröpfeln der salpetersauren Lösung in Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen giebt.

STIBIUM.

Sb = 806,452.

Synonyme. Antimonium, Regulus Antimonii. *Antimoine.* Spiessglanzmetall, Antimon.

§ 544. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Antimon kommt im Mineralreich nur sparsam gediegen oder oxydirt (Weissspiessglanzerz), häufiger aber durch Schwefel vererzt (Grauspiessglanzerz der Mineralogen vor). Behufs der Gewinnung von metallischem Antimon werden 100 Theile von diesem Erze mit 42 Theilen feiner Eisenfeile, 10 Th. wasserleerem schwefelsaurem Natron und 3½ Th. feinem Kohlenpulver innig gemengt, in einem irdenen Tiegel geschmolzen, dabei bis zum ruhigen Fluss erhalten, und der Tiegel dann wohl bedeckt erkalten gelassen. Hierbei wird das Antimon metallisch abgeschieden, welches sich am Boden sammelt, wogegen eine leichtflüssige Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium erzeugt wird, welche nach dem Erkalten leicht von dem erstarrten Metall getrennt werden kann. Das Antimon beträgt zwischen 60—64 Proc. vom angewandten Schwefelantimon, Es ist gewöhnlich noch durch etwas Eisen und Arsen verunreinigt und muss Behufs der Reinigung mit ⅛ eines Gemenges von 1½ kohlensaurem Natron und ½ salpetersauren Kali umgeschmolzen werden. Erweist sich das also gewonnene Präparat noch nicht hinreichend rein, so wird die letzte Operation noch einmal wiederholt.

§ 545 *Eigenschaften.* Das reine Antimonmetall hat einen ziemlich starken Glanz, strahlig-blättriges Gefüge und eine zinnweise Farbe; wodurch es sich besonders von dem röthlichen Wismuth unterscheidet; es besitzt ein spec. Gew. = 6,7 bis 6,8, ist spröde, leicht schmelzbar (425°) und flüchtig. Wird es auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so verbrennt es zu Oxyd, welches sich in Gestalt eines weissen Rauches verflüchtigt und sich auf den kältern Theil der Kohle theils als weisser Beschlag, theils in Gestalt von kleinen, weissen Krystallnadeln absetzt; reines Antimonmetall entwickelt hierbei keinen Geruch, doch enthält alles käufliche Metall stets grössere oder geringere Spuren von Arsen, welches dem Antimondampf einen knoblauchartigen Geruch mittheilt. Von der Salpetersäure wird das Antimon zu Oxyd, dem je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger antimonige Säure (antimonsaures Antimonoxyd) beigemengt ist, oxydirt, ohne aufgelöst zu werden; von der Salzsäure, Essigsäure und andern vegetabilischen Säuren wird es bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft in geringer Menge aufgenommen, welche indess bei der starken brechenerregenden Wirkung des Antimons hinreicht, diesen Flüssigkeiten schädliche Wirkungen mitzutheilen. Die ehemals üblichen Brechbecher (*Pocula vomitoria*) waren aus Antimonmetall verfertigt; Wein, welcher eine Zeitlang darin gestanden hatte, besass brechenerregende und purgirende Eigenschaften, in Folge aufgenommenen Metalls. — Das beste Lösungsmittel des Antimometalles ist Königswasser.

§ 546. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Spiessglanzmetall leicht am äusseren Ansehen und dem eben beschriebenen Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle. — Nach Vorschrift der Preuss. Pharmakopoë soll das käufliche Spiessglanzmetall (Stibium venale) in den Apotheken vorräthig gehalten werden. Da bei einem solchen Producte von keiner absoluten chemischen Reinheit die Rede sein kann: so fordert die Pharmakopoë auch nur, dass es keine zu grosse Menge Arsen und Blei enthalte, was in Bezug auf ersteres durch Vorherrschen des Knoblauchgeruches, und in Bezug auf letzteres durch die gelbliche Farbe des Beschlages bei der Prüfung auf Kohle vor dem Löthrohre sich zu erkennen geben würde. Gänzliches Nichterscheinen des Knoblauchgeruches, was nur bei absoluter Abwesenheit von Arsen der Fall sein kann, dürfte bei dem käuflichen Metalle zu den grössten Seltenheiten gehören. — Durch ein- oder zweimaliges Umschmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter in der oben beschriebenen Weise kann jedoch dieser Arsengehalt so weit beseitigt werden, dass das Metall nun zu jeder pharmaceutischen Anwendung tauglich ist.

§ 547. *Antimonverbindungen.* Das Antimon geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, in welchem auf 2 Atome Metall 3 und 5 Atome Sauerstoff enthalten sind. Die sauerstoffärmere Verbindung verhält sich gegen Säuren, wie eine Base, gegen Basen, wie eine Säure, daher sie bald Antimonoxyd (Oxydum stibicum) bald antimonige Säure (Acidum stibiosum) genannt wird. Die sauerstoffreichere Verbindung verhält sich stets nur als Säure, daher der Name Antimonsäure (Acidum stibicum). Ein ähnliches Bewandniss hat es mit den entsprechenden Schwefelverbindungen. Die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Antimons werden durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Wasser im ersten und von Schwefelwasserstoff im zweiten Falle zu Chlorantimon aufgelöst. Die Auflösung der Antimonsäure geht indess weit schwieriger von Statten, als die des Oxyds. Wird die chlorwasserstoffsaure Auflösung in reines Wasser getröpfelt, so entsteht eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, indem unter Wasserzersetzung eine Sauerstoffantimonverbindung entsteht, welche sich absondert, und durch Ammoniak entweder gar nicht oder nur sehr schwer gelöst wird. Tröpfelt man die Auflösung in Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein mehr oder weniger dunkler orangerother Niederschlag von Schwefelantimonhydrat, welcher in kaustischem Kali und Schwefelammonium leicht löslich ist, von kohlensaurem Ammoniak aber nur bei sehr grossem Ueberschuss dieses letzteren gelöst wird.

Bringt man die chlorwasserstoffsaure Antimonlösung mit einer Stange metallischen Zinks in Berührung, so löst sich das Zink auf und das Antimon wird in Gestalt eines metallischen schwarzen Pulvers abgeschieden, während sich gleichzeitig ein antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Nimmt man diese Operation in einer Gasentwickelungsflasche vor, deren Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist, in welchem der kurze Schenkel einer gebogenen Glasröhre eingepasst ist, und der längere horizontale Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen ist, und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das beim Verbrennen des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in derselben verbrennende Antimon bläulich-

grün und es lagert sich an einem darüber gehaltenen Körper (eine Porcellanschaale) antimonige Säure ab, die sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Salzsäure, so dass darauf zugefügtes Schwefelwasserstoffwasser sogleich eine orangerothe Färbung veranlasst. Hält man den kalten Körper in die Flamme selbst, so setzt sich darauf metallisches Antimon höchst fein zertheilt mit tiefschwarzer Farbe als fast glanzlosen Fleck ab. — Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, an einer Stelle bis zum Glühen, so verschwindet die bläulich-grüne Farbe der Flamme und man erhält zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon. Leitet man jetzt durch dieselbe Glasröhre einen langsamen Strom trocknen Schwefelwasserstoffgases und erhitzt den Spiegel mit einer einfachen Glaslampe am besten von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, so verwandelt sich der Antimonspiegel in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man jetzt durch dieselbe Glasröhre einen schwachen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgase, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es in dünnen Schichten war, augenblicklich, war der Anflug dichter, in wenigen Secunden, indem es sich mit dem Chlorwasserstoff wechselseitig in Schwefelwasserstoff und Antimorchlorür zersetzt. Letzteres ist in dem Strom von Chlorwasserstoff sehr flüchtig und kann in etwas Wasser aufgefangen werden. Ammoniak bringt in dieser Lösung sogleich einen weissen Niederschlag von antimoniger Säure (Antimonoxyd) hervor. Einige Tropfen Weinsteinsäurelösung heben die Trübung wieder auf und Schwefelwasserstoff fällt diese Lösung orangeroth. — Auf trocknem Wege können die Antimonverbindungen als solche auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre erkannt werden: es erscheinen Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind und die Kohle bedeckt sich mit einem weissen Anfluge. Bringt man ein solches Korn für sich allein auf eine reine Stelle der Kohle von Neuem zum Erglühen, so fährt es, auch nachdem man zu blasen aufgehört hat, fort zu glühen, bis es endlich ganz mit einem Krystallnetze von antimoniger Säure bedeckt ist.

STIBIUM CHLORATUM LIQUIDUM.

$Sb^2 Cl^3 + H^2Cl^2 + aq.$

Synonyme. Liquor Stibii muriatici Ph. Bor., Chloretum stibiosum liquidum s. acidum, Chlorhydras stibicus, Stibium muriaticum s. Butyrum Antimonii liquidum, Cauterium potentiale s. antimoniale. *Protochlorure* ou *Beurre d'Antimoine liquide*, *Hydrochlorate d'Antimoine liquide.* Salzsaure Spiessglanzflüssigkeit, flüssiges Antimonchlorür, flüssige Spiessglanzbutter.

§ 548. *Gewinnung und Eigenschaften.* *a.* 7 Theile Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und 3 Theile feingepulvertes schwarzes Schwefelantimon werden mit einander gemengt und die Mischung in eine kleine Retorte mit kurzem Halse mit der Vorsicht, dass nichts an den Wandungen des Halses hängen bleibt, geschüttet. Die Retorte wird ganz mit Sand umgeben und bedeckt, ein kurzhalsiger Recipient

vorgelegt und die Retorte nun allmälig bis fast zum Glühen des Retortenbodens erhitzt. Durch Wechselzersetzung zwischen dem Quecksilberchlorid und dem Antimonsulfür entsteht Quecksilbersulfid und Antimonchlorür

Quecksilberchlorid		Schwefelantimon		Schwefelquecksilber		Antimonchlorür.
$3\ HgCl^2$	+	Sb^2S^3	=	$3\ HgS$	+	Sb^2Cl^6

Letzteres destillirt über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen, weissen, halbkrystallinischen Masse (Butyrum Antimonii concretum s. Chloretum stibiosum = Sb^2Cl^6), welche der feuchten Luft ausgesetzt zu einer dicken, weisslichtrüben Flüssigkeit zerfliesst, sich aber in mässig concentrirter Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit auflöst und so das officinelle Präparat darstellt, — der schwarze Rückstand in der Retorte, welcher, wie schon erwähnt, aus Quecksilbersulfid besteht, liefert durch Sublimation Zinnober. Besser ist es jedoch, ihn mit Eisenfeile gemengt, in einer eisernen Retorte der Destillation zu unterwerfen, wodurch man reines Quecksilber gewinnt.

b. Man übergiesst in einem Glaskolben eine beliebige Menge graues Antimonoxyd mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure und verdunstet die Lösung bis zum vorgeschriebenen spec. Gewichte. Das Oxyd zersetzt sich mit der Chlorwasserstoffsäure wechselseitig in Wasser und Antimonchlorür, welches letztere in der überschüssigen Salzsäure sich auflöst.

c. Man bringt in einem Kolben mit flachen Boden schwarzes Schwefelantimon in nussgrossen Stücken, so dass der Boden ungefähr 2 Zoll hoch damit bedeckt ist, giesst soviel starke Chlorwasserstoffsäure darauf, dass das Schwefelantimon ganz damit überdeckt ist, setzt den Kolben darauf in ein Sandbad, doch so, dass er nur mit dem Boden auf dem Sande aufsitzt und erwärmt nun den Sand allmälig so lange, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wenn letzteres nicht mehr stattfindet, giesst man die Flüssigkeit behutsam vom ungelösten Schwefelantimon ab, giesst eine frische Portion Säure auf und verfährt wie im Vorhergehenden; man wiederholt diese Operation so oft, bis alles Schwefelantimon aufgelöst ist.

Auf 1 Theil desselben wird man ungefähr 5 Theile concentrirte Chlorwasserstoffsäure nöthig haben. Wenn die Verhältnisse es nicht gestatten, das bei dieser Operation sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas frei entweichen zu lassen, so muss die Auflösung in einer tubulirten Retorte vorgenommen werden. Die Retorte wird behutsam $\frac{2}{3}$ mit nussgrossen Stücken von Schwefelantimon gefüllt, darauf in eine Sandcapelle gesetzt, eine tubulirte Vorlage, worin man etwas Wasser vorgeschlagen hat, angesetzt, die Fugen luftdicht verschlossen und in dem Tubus ein Gasableitungsrohr, welches in ein Gefäss mit Kalkmilch ausmündet, befestigt. Man umgiebt die Retorte mit Sand, giesst durch den Tubus höchst concentrirte Salzsäure hinein, so dass diese etwa 1 Zoll hoch über dem Schwefelantimon steht, verschliesst den Tubus und erwärmt die Capelle. Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, was man daran erkennt, dass ungeachtet der starken Erhitzung die vorgeschlagene Kalkmilch in die Vorlage zu steigen droht, senkt man das Gefäss mit der Kalkmilch herab, so dass das Rohr aus der Flüssigkeit heraustritt und

lässt den Apparat erkalten. Der flüssige Inhalt der Retorte wird behutsam abgegossen, die Retorte selbst sammt dem darin zurückgebliebenen Schwefelantimon bei Seite gestellt und zu derselben Operation aufbewahrt. Zieht man es vor, das in Arbeit zu nehmende Schwefelantimon auf einmal aufzuarbeiten, so muss dasselbe im feingepulverten Zustande angewandt und sogleich mit der 5fachen Menge Salzsäure übergossen werden. Man erhitzt den Inhalt der Retorte dann bis zum Kochen und unterhält dieses, bis ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist.

Die nun auf die eine oder die andere Art gewonnene Auflösung des Schwefelantimons wird mit soviel Wasser verdünnt, als sie, ohne gefällt zu werden, verträgt, und nach 24stündigem Kochen filtrirt. Hatte man rohes Schwefelantimon angewandt, so wird sich der grösste Theil des aufgelösten Arsens als Schwefelarsen, das aufgelöste Blei aber als Chlorblei abgesondert haben, und die filtrirte Flüssigkeit enthält kaum noch Spuren von diesen Metallen, höchstens ist sie noch mit etwas Chloreisen verunreinigt, was indess der Anwendung für die Technik und zur Bereitung von antimoniger Säure und Antimonsäure keinen Eintrag thut. Sie wird nun in einer Porcellanschaale oder in einer Retorte bis zum gesetzlichen spec. Gewichte (1,35—1,40) eingedampft.

Es ist eine klare, schwach gelblich gefärbte, sehr ätzende Flüssigkeit, welche in der Medicin als Aetzmittel, in der Technik zum Bronziren von Eisenwaaren, besonders Flintenläufen, benutzt wird. Durch vieles Wasser wird sie zersetzt, welches daraus ein weisses Pulver (Pulvis Algarotti, Mercurius vitae) niederschlägt, das aus antimoniger Säure (Antimonoxyd) mit einem Rückhalte von Antimonchlorür besteht. Sie löst in der Siedehitze viel Antimonsulfür ohne Zersetzung auf; Wasser schlägt aus dieser Auflösung ein gelbes Pulver nieder.

§ 549. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die flüssige Spiessglanzbutter besonders an der reichlichen weissen Fällung beim Vermischen mit sechs und mehreren Theilen Wassers, und an dem orangerothen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff in der überstehenden Flüssigkeit hervorbringt. — Die gute Beschaffenheit giebt sich durch das specifische Gewicht und das eben beschriebene Verhalten kund.

STIBIUM OXYDATUM ALBUM s. DIAPHORETICUM.

Synonyme. Stibium oxydatum album Ph. Bor., Acidum stibicum hydricum s. Hydras stibicus, Antimonium diaphoreticum ablutum Ph. Bor., Materia perlata *Kerkringii*, Calx Antimonii lota, Cerussa Antimonii. *Acide d'Antimoine hydraté*, *Acide stibique hydraté*. Antimonsäure, saures oder mildes weisses Spiessglanzoxyd.

§ 550. *Bereitung.* Dieses Präparat soll nach Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe durch Verpuffen eines Gemenges aus käuflichem Antimonmetall und Salpeter, und Auswaschen der rückständigen Masse mit verdünnter Schwefelsäure und dann Wasser dargestellt werden. Bei diesem Processe oxydirt sich das Metall auf Kosten der Salpetersäure des Salpeters zu Säure, welche an das Kali des Salpeters tritt und damit antimonigsaures und antimonsaures Kali erzeugt, welches durch die Schwefelsäure

wieder zerlegt wird. — Bei der seltenen Reinheit des käuflichen Antimonmetalles ist es übrigens nicht gut möglich, nach diesem Verfahren ein reines Präparat zu gewinnen; besser gelingt dieses folgendermaassen: man bereitet ein inniges Gemeng aus 1 Th. möglichst fein gepulvertem Antimonmetall und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter, trägt dieses löffelweise in einen glühenden Schmelztiegel ein, lässt nach vollendeter Verpuffung erkalten, dann die Masse von Neuem pulvern und mit 1 Th. trockenem kohlensauren Natron vermengen. Man füllt mit dieser Mischung einen irdenen Tiegel ganz voll, erhitzt abermals bis zum Glühen und erhält es darin $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden, je nach der in Arbeit genommenen Menge. Die erkaltete Masse wird in Pulver verwandelt und zu wiederholten Malen mit kalten Wasser ausgelaugt, bis das Aussüsswasser ohne merklichen alkalischen Geschmack abfliesst. Den Rückstand kocht man nun so oft mit neuen Portionen Wasser aus, als dieses noch etwas auflöst, was man daran erkennt, dass Schwefelsäure in dem Filtrat noch eine merkliche weisse Trübung veranlasst. Man lässt die zusammengegossenen Abkochungen ablagern, giesst dann klar ab, filtrirt den trüben Rest und fügt endlich unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Man lässt den entstandenen Niederschlag einige Zeit mit der sauren Flüssigkeit digeriren, dann absetzen, sammelt, süsst ihn gut aus und lässt trocken werden. Das also erhaltene Präparat ist vollkommen rein, indem die fremden Beimengungen zum Theil mit den ersten alkalischen Laugen fortgeführt worden sind (Arsensäure), zum Theil in dem beim Aufkochen ungelöst gebliebenen Rückstand sich befinden (Eisen, Blei). —

Reines Antimonsäurehydrat kann man auch auf nassem Wege folgendermaassen bereiten: Man erhitzt in einer Porzellanschaale ein Gemisch aus 5 Theilen flüssigem Antimonchlorür und 2 Theilen concentrirter Salzsäure und setzt dazu in kleinen Portionen concentrirte Salpetersäure zu, so lange als noch Aufbrausen und Entwickelung von salpetriger Säure stattfindet, oder man leitet in die Antimonchlorürlösung Chlorgas ein, so lange, als dieses noch aufgenommen wird. Das also gewonnene flüssige Antimonhyperchlorid ($Sb^2 Cl^{10}$) wird nun unter Umrühren mit der 20fachen Menge Wasser vermischt, wodurch es sich in Chlorwasserstoff und Antimonsäure zersetzt. Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf und wiederholt diese Operation noch einige Male. Endlich wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt, und so lange ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Silberlösung ungetrübt lässt.

§ 551. *Eigenschaften.* Das Antimonsäurehydrat ist ein rein weisses, schweres, geruchloses Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, aus Antimonsäure und Wasser (5,09 Proc.) bestehend. In anfangender Glühhitze entweicht das Wasser und es bleibt Antimonsäure von citrongelber Farbe zurück; in starker Glühhitze verliert diese $\frac{1}{5}$ Sauerstoff und wird wieder weiss, indem sie in antimonsaures Antimonoxyd (Acidum stibioso-stibicum = $Sb^2O^3 + Sb^2O^5$) übergeht, welche Verbindung man ehemals als eine selbstständige Oxydationsstufe betrachtete und sie antimonige Säure (Acidum stibiosum = Sb^2O^4)

nannte. Das auf trockenem Wege bereitete Präparat hält gewöhnlich noch etwas Kali zurück, wenn die Digestion mit der freien Säure nicht lange genug fortgesetzt ist.

Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, röthet aber doch feuchtes Curcumapapier, ebenso wird es auch von Schwefelsäure und Salpetersäure und von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht aufgenommen; von concentrirter Salzsäure wird es bei fortgesetzter Erwärmung aufgenommen, durch Zusatz von Wasser wird die Auflösung wieder zersetzt: Weinsteinsäure verhindert den Niederschlag. Schwefelwasserstoff bringt darin einen orangefarbenen Niederschlag hervor, welcher die der Antimonsäure entsprechende Schwefelungsstufe ist. Kaustisches Kali und Ammoniak lösen das Antimonsäurehydrat vollständig auf, doch darf bei Anwendung von Aetzkali dieses in nicht zu grossem Ueberschuss und stark verdünnt angewandt werden, denn das antimonsaure Kali ist in concentrirten alkalischen Flüssigkeiten unlöslich. Die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, denn es bildet sich schwefelantimonsaures Schwefelkalium oder Schwefelammonium, welches gelöst bleibt; beim Zusatz einer Säure entsteht aber sogleich ein orangerother Niederschlag.

Das Antimonsäurehydrat ist unschmelzbar und feuerbeständig, wird aber, wie schon erwähnt, beim Erhitzen, unter Verlust von Wasser gelb, dann wieder weiss, indem es unter Verlust von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd übergeht. Mit Schwefelantimon erhitzt, wird die Antimonsäure zersetzt und antimonige Säure (Antimonoxyd) und schwefelige Säure erzeugt, nämlich:

Antimonsäure		Schwefelantimon		Antimonoxyd		
$9\ Sb^2O^5$	+	$2\ Sb^2S^3$	=	$11\ Sb^2O^3$	+	SO^2.

Nimmt man mehr Schwefelantimon, als diesem Verhältniss entspricht, so bleibt der Ueberschuss mit der antimonigen Säure verbunden.

§ 552 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Stibium oxydatum album als solches an dem Verhalten vor dem Löthrohre: es schmilzt nicht, leuchtet stark, wird gelblich, dann wieder weiss, vermindert sich in der innern Flamme, wobei die Kohle rund umher mit einem weissen Anfluge beschlagen wird; mit Soda liefert es spröde Metallkörner. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der rein-weissen Farbe;

b. aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohre auf der Kohle: es wird reducirt und giebt einen rein-weissen Beschlag;

c. aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre auf Platinblech in der äusseren Flamme — es giebt ein klares farbloses Glas — ein rothes Glas verräth Eisen, ein violettes Mangan, ein milchweisses Glas nach dem Abkühlen verräth erdige Beimischungen;

d aus der vollkommenen Unlöslichkeit in destillirtem Essig, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Natron irgend eine Trübung erleidet — ein orangerother Niederschlag durch das erstere Reagens verräth Antimonoxyd, ein weisser durch das zweite verräth erdige Beimischungen

§ 553. *Antimonium diaphoreticum.* Das ehemals unter dem Namen Antimonium diaphoreticum non ablutum officinelle Präparat, durch Verpuffen einer Mischung aus rohem Schwefelspiessglanz und Salpeter erhalten, war ein vielfach zusammengesetztes Gemenge

aus antimon- und antimonigsaurem Kali, schwefelsaurem, salpetersaurem und salpeterigsaurem Kali, nebst allen in rohem Schwefelspiessglanz vorkommenden Verunreinigungen (Blei, Eisen, Mangan, Arsenik). Wurde diese Masse mit Wasser ausgelaugt und die Auflösung zur Trockne verdampft, so blieb eine zum grössten Theil aus schwefelsaurem Kali, unzersetztem Salpeter und salpeterigsaurem Kali, nebst etwas antimon- und arsensaurem Kali, bestehende Salzmasse zurück, welche unter dem Namen Nitrum antimoniatum (Kali nitricum stibiatum) ebenfalls als Arzneimittel gebräuchlich war. Der vom Wasser ungelöst gebliebene Rückstand, das Antimonium diaphoreticum ablutum Antiquorum, war ein Gemenge von antimon- und antimonigsauren Kalisalzen mit mehr oder weniger Eisen- und Bleioxyd verunreinigt, je nach Beschaffenheit des angewandten rohen Schwefelantimons. — Ein übrigens reines kalihaltiges, dem ehemaligen ausgewaschenen schweisstreibenden Spiessglanz demnach mehr entsprechendes, Präparat wird erhalten, wenn die im § 550 nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Abkochungen mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden, ohne Anwendung eines erheblichen Ueberschusses an letzterer. Der Niederschlag ist zweifach-antimonsaures Kali $= KO + 2Sb^2O^5$.

STIBIUM OXYDATUM GRISEUM s. EMETICUM.

$Sb^2O^3 = 1912,90$.

Synonyme. Stibium oxydatum griseum Ph. Bor., Oxydum stibiosum s. stibicum basicum, Acidum stibiosum Aut. rec., Flores Antimonii. *Protoxyde d'Antimoine.* Basisches Antimonoxyd, antimonige Säure.

§ 554. *Bereitung.* *a.* Man schüttet in einen runden niedrigen hessischen Schmelztiegel eine beliebige Menge Antimon und hängt den Tiegel mittelst eines Kranzes, dessen Oeffnung kleiner ist, als der obere Theil des Tiegels, in einen Windofen, welcher bereits halb mit glühenden, halb mit todten Kohlen fast angefüllt ist, und dessen Mündung durch den eisernen Kranz soweit dedeckt wird, dass nur soviel offen bleibt, als zur Hervorbringung eines Luftzuges nothwendig ist. Sobald das geschmolzene Metall glüht und dampft, stürzt man einen unglasurten bauchigen Topf, dessen Mündung nicht grösser ist, als die des Tiegels, über diesen, doch so, dass man durch Dazwischenschieben eines kleinen Scherbens an einer Seite eine Spalte zwischen beiden Gefässen offen lässt, um den Zutritt der Luft zu begünstigen. Der Antimondampf oxydirt sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu antimoniger Säure, welche in den oberen Tiegel in Gestalt von blendend weissen, glänzenden Nadeln aufsublimirt. Je nach dem Gange der Sublimation wird das Feuer durch Oeffnen oder Verschliessen der Zuglöcher gesteigert oder gemildert. Wenn nach einiger Zeit sich viel Sublimat in dem oberen Tiegel angesammelt hat, vertauscht man ihn mit einem neuen.

b. Eine beliebige Menge flüssiges Antimonchlorür durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure nach der in § 548 angegebenen Weise bereitet, wird unter fortdauerndem Umrühren in die 10fache Menge heissen Wassers eingetragen. Unter Wasserzersetzung entsteht Chlorwasserstoff und Antimonoxyd, welches letztere mit einem geringen

Rückhalte (10 Proc.) Chlorür verbunden, in Gestalt eines weissen schweren Pulvers sich absondert. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, lässt absetzen u. s. w. Endlich wird der Niederschlag in eine Porzellanschaale ausgegossen, diese in ein heisses Sandbad gesetzt und unter Umrühren so lange von einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, bis diese dauernd vorwaltet. Unter Aufbrausen wird das Antimonchlorür in Antimonoxyd und das Natron in Chlornatrium verwandelt. Das Antimonoxyd wird wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet.

c. Höchst fein gepulvertes Antimonmetall wird mit der doppelten Menge officineller reiner Salpetersäure, welche mit dem 3—4 fachen reinem Wasser verdünnt ist übergossen, und unter Umrühren bei 55—60° Wärme so lange digerirt, als man noch eine Entwicklung von salpetriger Säure wahrnimmt. Darauf wird die saure Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz erst mit reinen Wasser ausgesüsst und endlich mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt, um alle noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen. Der graue Rückstand, welcher ein Gemeng von metallischem Antimon mit antimoniger Säure (Antimonoxyd) und wohl auch etwas antimonsaurer antimoniger Säure ist, wird durch Abschlämmen vom regulinischen Metall möglichst befreit und so dann getrocknet. — Diese Methode ist weit weniger vortheilhaft als die beiden vorhergehenden und das Präparat ist fast stets antimonsäurehaltig, auch bleibt immer eine grosse Menge des angewandten Metalles unoxydirt zurück, dessen Entfernung durch Abschlemmen sehr langweilig ist. Versucht man durch Anwendung von stärkerer Säure und durch eine höhere Temperatur die Oxydation vollständiger zu bewerkstelligen, so wird um so mehr Antimonsäure erzeugt.

§ 555. *Eigenschaften.* Das sublimirte Antimonoxyd (antimonige Säure) bildet farblose, glänzende Krystalle und zwar prismatische Nadeln mit regulären Octaëdern untermengt. Das natürlich vorkommende Antimonoxyd (Weissspiessglanzerz) gehört der prismatischen Form an. Das durch Fällung bereitete Präparat ist ein weisses Pulver, doch niemals so rein weiss, wie das Antimonsäurehydrat. Es ist geruch- und fast geschmacklos, ohne Wirkung auf Reagenspapier, besteht in 100 Th. aus 84,32 Antimon und 15,68 Sauerstoff, ist in Wasser und Salpetersäure nur sehr wenig, in Weinsteinsäure und nicht allzu verdünnter Salzsäure leicht löslich, ebenso in Essigsäure und verdünnten kaustischen fixen Alkalien, nicht aber in Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt es ziemlich leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Geschieht die Erhitzung in verschlossenen Gefässen, so kann es vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallen sublimirt erhalten werden. Bei Luftzutritt dagegen verwandelt es sich theilweise in antimonsaures Antimonoxyd. Mit Schwefelantimon schmilzt es in jedem Verhältniss ohne Zersetzung zusammen, und bildet damit ein rothes Glas (Vitrum Antimonii), dessen Farbe um so dunkler ausfällt, je mehr Schwefelantimon zugesetzt worden ist.

Das Antimonoxyd vereinigt sich mit mehren Säuren zu Salzen (Sa-

les stibiati), in denen es die Rolle einer Basis spielt. Diese Antimonoxydsalze wirken, wie das Antimonoxyd selbst, in kleinen Dosen Brechen erregend, in grösseren giftig; sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, röthen Lakmuspapier und werden durch Wasser zersetzt, indem ein basisches Salz niederfällt und ein übersaures gelöst bleibt, ein Zusatz von Weinsteinsäure hindert die Zersetzung, daher auch der Brechweinstein durch Wasser nicht getrübt wird. Ueberhaupt modificirt die Gegenwart der Weinsteinsäure das Verhalten der Antimonoxydlösung gegen mehre Reagentien sehr, wie aus dem in § 588 angeführten Verhalten der Brechweinsteinlösung sich ergiebt. Im Allgemeinen gilt aber von dem Antimonoxyd, was in § 547 angeführt ist.

Das Antimonoxyd zeigt übrigens auch das Verhalten einer Säure, ähnlich dem Eisenoxyd und der Thonerde, daher auch die demselben in dieser Beziehung zukommende Bezeichnung antimonige Säure (Acidum stibiosum), womit jedoch die früher mit diesem Namen bezeichnete Verbindung desselben mit Antimonsäure, welche *Mitscherlich* zuerst als solche kennen gelehrt hat, nicht verwechselt werden darf. Wird das auf nassem Wege bereitete Antimonoxyd mit kaustischen Alkalien, Ammoniak ausgenommen, digerirt, so verbindet es sich damit zu einem schweren krystallinischen Pulver, welches in überschüssiger alkalischer Lösung auflöslich ist und in diesem Zustande den atmosphärischen Sauerstoff rasch absorbirt, sich in antimonsaures Kali umwandelnd. Kohlensaure Alkalien werden auf nassem Wege vom Antimonoxyd nicht, oder doch nur sehr unbedeutend zersetzt, denn nur durch anhaltendes Kochen wird etwas aufgelöst, und dieses scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder krystallinisch aus. Auf trocknem Wege wird die Kohlensäure ausgetrieben, und ist Alkali im Ueberschuss vorhanden und wird die Schmelzung eine Zeitlang unterhalten, so zerlegt sich das Antimonoxyd in Antimonsäure und Metall, nämlich:

Antimonoxyd.		Antimonsäure		Antimonmetall.
$5\,Sb^2O^3$	=	$3\,Sb^2O^5$	+	$4\,Sb$.

Es findet also hier bei Gegenwart einer Base der entgegengesetzte Vorgang, als bei Abwesenheit derselben statt, indem nämlich beim Erhitzen von Antimonsäure mit Antimonmetall in den angemessenen Verhältnissen, letzteres aufgenommen und erstere zu Antimonoxyd reducirt wird.

§. 556. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Spiessglanzoxyd an seinem Verhalten vor dem Löthrohre. Für sich auf der Kohle erhitzt, schmilzt es, wird zu spröden Metallkörnern reducirt, ertheilt dabei der Flamme eine grünliche Farbe und setzt einen weissen Beschlag auf der Kohle ab. — Die gute Beschaffenheit ergiebt sich:

a. aus der Farbe — eine mehr graue als weisse Farbe zeigt, dass das Präparat nicht hinlänglich abgeschlemmt und mit metallischem Antimon verunreinigt ist, welches letztere auch beim Digeriren mit Salzsäure als grauschwarzes Pulver zurückbleibt; — eine in's Orange sich neigende Farbe rührt von eingemengtem Antimonoxysulfuret (Antimonoxyd-Schwefelantimon) her, was der Fall ist, wenn bei Bereitung durch Fällung von salzsaurer Spiessglanzlösung mit Wasser, die erstere noch schwefelwasserstoffhaltig war;

b. aus dem Verhalten vor dem Löthrohre auf Kohle in der innern Flamme — es schmilzt und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, während ein Theil zu Metall reducirt wird, das, nachdem man aufgehört hat zu blasen, noch zu glühen fortfährt, dabei einen weissen dicken Rauch, aber keinen oder nur sehr schwachen knoblauchartigen Geruch entwickelt und sich endlich mit einem Netzwerke von krystallisirtem Antimonoxyd umgiebt. — Ein Präparat, welches diese eben beschriebenen Erscheinungen in ihrer Gesammtheit nicht darbietet, ist kein Antimonoxyd oder mindestens kein reines, daher verwerflich. Der knoblauchartige Geruch rührt von einem Hinterhalt an Arsen her, welches bei Anwendung von käuflichem Metall zur Bereitung des Oxyds unvermeidlich ist und dem Präparate nicht zur Last gelegt werden kann, wenn derselbe nur nicht zu sehr vorsticht. Ein gelber Beschlag der Kohle deutet auf Blei. — Das mittelst Schwefelantimons und Salzsäure, wie im Vorhergehenden angegeben, gewonnene Präparat ist arsenfrei, wenn man die Vorsicht beobachtet, die salzsaure noch schwefelwasserstoffhaltige Lösung vor dem Filtriren und Concentriren mit Wasser, soviel als thunlich, zu verdünnen. Das wenige aufgelöste Arsen scheidet sich als Schwefelarsen, und das Blei als Chlorblei in glänzenden plattgedrückten Nadeln ab.

STIBIUM OXYDATUM KALICO-TARTARICUM.

$$KO\overline{T} + Sb^2O^3\overline{T} + 2H^2O = 4378{,}656$$

Synonyme. Tartarus stibiatus Ph. Bor., Tartras stibico-kalicus s. potassicus, Stibiotartras kalicus. Tartras Lixivae stibiatus, Tartras stibico-kalicus, Kali tartaricum stibiatum s. stibiato-tartaricum, Tartarus antimoniatus s. antimonialis s. emeticus. *Tartrate de Potasse et d'Antimoine*, *Tartre stibié*, *Emétique*. Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali, Spiessglanzweinstein, Brechweinstein.

§ 557. *Bereitung.* In pharmaceutischen Laboratorien bereitet man den Brechweinstein am einfachsten folgendermaassen: Man erhitzt in einem irdenen Gefässe 100 Th. destillirten Wassers bis zum Sieden, fügt dazu unter Umrühren mit einem Porzellanspatel 5 Theile höchst fein zerriebenes durch Fällung aus Antimonchlorürlösung gewonnenes Antimonoxyd zu und darauf ohne das Sieden zu unterbrechen 6 Theile fein gepulverten durch Salzsäure gereinigten Weinstein. Man lässt das Ganze unter Umrühren bis zur Hälfte einkochen, und filtrirt noch siedend heiss durch Fliesspapier in ein Gefäss, worin sich 60 Theile alcoholisirten Weingeist's befinden, und rührt von Zeit zu Zeit mit einem reinen hölzernen Spatel um. Der Brechweinstein schlägt sich alsbald in Form eines blendend weissen, höchst feinen Pulvers nieder. Nachdem alle Salzlauge abfiltrirt ist, bedeckt man das Gefäss und lässt die Mischung vollständig erkalten. Man zieht hierauf die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, übergiesst das breiige Pulver mit einem gleichen Volum kalten destillirten Wassers, rührt gut um, und bringt das Ganze auf ein Seihetuch von weisser Leinwand. Nach dem Abtropfen wird das Tuch in einem Spansiebe über Fliesspapier ausgebreitet und an einem warmen Orte vollständig ausgetrocknet. — Das Präparat wird ungefähr 10 Theile betragen. — In der geistigen Mutterlauge ist nur eine äusserst geringe Menge Brechweinstein zurückgeblieben, dagegen befindet sich darin fast alles Arsen, wenn man sich eines arsenhaltigen Oxyds bedient hat, denn der Arsenikweinstein ist

in der geistigen Flüssigkeit in viel grösserer Menge löslich, der Rest ist in dem Waschwasser enthalten. — Eine erhebliche Vertheuerung des Präparats durch die Anwendung des Weingeistes findet aber keinesweges statt, da man den grössten Theil desselben durch Abdestilliren wieder gewinnen kann und andrerseits durch diese Methode die Präparirung des Brechweinsteins ganz erspart wird. —

Anstatt des reinen aus Antimonchlorür bereiteten Spiessglanzoxydes lässt sich übrigens mit gleichem Erfolge das minder reine Antimonoxyd anwenden, welches man nach *Mohr*'s Angabe aus schwarzem Schwefelantimon auf nachstehende Weise gewinnt. Man erhitzt in einem irdenen oder bleiernen Gefässe eine Mischung aus 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 24 Theilen Wasser bis zum Sieden und trägt in die heisse Mischung in kleinen Portionen ein Gemisch aus 12 Theilen höchst feingepulvertem Schwefelantimon und eben so viel salpetersaurem Kali ein, und zwar so, dass man nicht eher eine neue Portion einträgt, als bis die schwarze Farbe in eine weisslichgraue sich umgewandelt hat. Nachdem alles Pulver zugesetzt worden, fährt man mit dem Erhitzen fort, bis das Gemisch fast trocken erscheint. Man lässt darauf erkalten, zerrührt die grauweisse Masse zuerst mit wenigem Wasser zu einem dünnen Brei, setzt dann mehr Wasser zu und schlemmt das Oxyd in ein grösseres Gefäss möglichst vollständig von dem wenigen der Zersetzung entgangenen Schwefelantimon ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, bringt frisches Wasser darauf, welches man nach dem Absetzen wieder entfernt, und fährt mit diesem Aussüssen fort, bis das Abfliessende keine merkliche saure Reaction mehr zeigt. Das ausgewaschene Oxyd befreit man zuletzt von aller noch anhängender Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlensaurem Natron, ganz in derselben Weise, wie in § 554 von dem chlorhaltigen Antimonoxyd angegeben ist. Das auf diese Art erhaltene Antimonoxyd enthält eine erhebliche Menge Schwefel eingemengt, daher man von demselben etwas mehr, als vom reinen Oxyd nehmen muss. Man nimmt beide etwa zu gleichen Theilen, was sehr nahe 12 Th. Weinstein auf das gesammte aus 12 Th. Schwefelantimon gewonnene Oxyd entspricht und man kann daher mit Beobachtung dieses Gewichtsverhältnisses das Austrocknen des Oxyds umgehen. Die Entfernung aller Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlensaurem Natron darf man jedoch nicht unterlassen, und ebenso ist es auch nothwendig, den Brechweinstein aus der wässerigen Lösung auskrystallisiren zu lassen, die Krystalle in 3 Theilen heissen Wassers zu lösen, die heisse Lösung zu filtriren und das heisse Filtrat in Weingeist aufzufangen.

§ 558. *Eigenschaften.* Aus der concentrirten heissen wässerige Lösung krystallisirt der Brechweinstein beim Erkalten in farb- und geruchlosen, durchsichtigen, tetraëdrischen Krystallen, welche in 100 Theilen 13,44 Kali, 43,60 Antimonoxyd, 37,84 Weinsteinsäure und 5,12 Wasser enthalten, welches Wasser beim Erwärmen bis + 100° entweicht. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Krystalle einen Theil ihres Wassers und gleichzeitig ihre Durchsichtigkeit, wobei sie mürbe werden. Sie sind in weniger als

2 Th. kochenden Wasser und in 15 Theilen kaltem, nicht in Weingeist löslich.

Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, schmeckt schwach süsslich, hintennach ekelhaft metallisch, durch Mineralsäuren wird sie getrübt, nicht aber durch Weinstein- und Essigsäure; der durch Salzsäure verursachte Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Salzsäure leicht löslich; der durch Schwefel- und Salpetersäure verursachte Niederschlag wird durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst. Die Fällung ist übrigens in keinem Falle vollständig. Kaustisches Kali verursacht ebenfalls einen im Uebermaass dieses Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag, Ammoniak und kohlensaure Alkalien verursachen Niederschläge welche von keinem Uebermaasse der Fällungsmittel gelöst werden, wiewohl die Fällung ebenfalls nicht vollständig stattfindet. Phosphorsaures Natron, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid sind ohne Wirkung. Schwefelwasserstoffwasser färbt die Lösung orangegelb; ein Niederschlag entsteht erst beim Erhitzen, oder nach sehr langem Stehen, schneller aber beim Zusatz irgend einer Säure. Brunnenwasser, Seife, gerbestoffhaltige Aufgüsse von vegetabilischen Substanzen veranlassen ebenfalls eine Zersetzung, nicht aber Wein, Theeaufguss, Eiweiss, Gallerte, Milch, Zucker- und Gummilösung, Opiumaufguss, doch modificiren mehre von diesen Substanzen die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf eine auffallende Weise.

§ 559. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Brechweinstein als solchen an dem äusseren Ansehen und ganz besonders an dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre — er wird, unter Verbreitung des bekannten eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsteinsäure, verkohlt und liefert Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind, während gleichzeitig die Kohle mit einem weissen Beschlage sich überzieht. In Auflösung erkennt man den Brechweinstein an dem im vorhergehenden § beschriebenen Verhalten seiner wässerigen Lösung. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch die vollkommen weisse Farbe;

b. durch die vollständige Auflöslichkeit in 15 Theilen kaltem destillirten Wasser zu einer säuerlich reagirenden Flüssigkeit, welche nachdem sie mit aufgelöster Weinsteinsäure angesäuert worden, nicht durch einige Tropfen von sehr verdünnten Auflösungen von salpetersaurem Silber und von salzsaurem Baryt getrübt wird;

c. durch vollständige Auflöslichkeit des beim Zusatz von Schwefelammonium zu der vorhergehenden Lösung anfänglich entstehenden Niederschlages in einem Uebermaasse desselben Fällungsmittels, ohne dass ein nachheriger Zusatz von kohlensaurem Ammoniak irgend eine Trübung hervorbringt — das Gegentheil in dem einen oder dem andern Falle verräth fremdartige Beimischungen;

d. durch Abwesenheit von Arsenik, was man folgendermaassen erforscht: man vermischt 30 Grane von dem zu prüfenden Brechweinstein genau mit 60 Granen chlorfreiem Salpeter, trägt das Gemisch in kleinen Portionen in einen über der Weingeistlampe bis nahe zum Glühen erhitzten Porzellantiegel ein, erhält die Masse, nachdem das Ganze eingetragen, noch 10 Minuten lang im Glühen, übergiesst sie hierauf mit einer Unze destillirtem Wasser und giesst, sobald das Ganze aufgeweicht ist, alles auf ein Filter aus. Man neutralisirt hierauf das alkalische Filtrat mit verdünnter reiner Salpetersäure möglichst genau, und tröpfelt dann

aufgelöstes salpetersaures Silber zu — eine röthliche braune Trübung verräth das Vorhandensein von Arsenik, gegenfalls bleibt die Flüssigkeit unverändert, oder wird höchstens weislich getrübt.

STIBIUM SULFURATUM AURANTIACUM.

$Sb^2S^5 = 2618,73.$

Synonyme. Sulfur stibiatum aurantiacum Ph. bor., Sulfur auratum Antimonii, Sulfidum stibicum, Sulfuretum stibicum auratum, Subtrisulfuretum Stibii, Oxydulum Stibii hydrosulfuratum aurantiacum, Stibium hydrothionicum oxydulatum sulfuratum, *Persulfure d'Antimoine*, *Hydrosulfate sulfuré d'Antimoine*, *Soufre doré d'Antimoine*. Antimonpersulfid, Antimonsulfid, Goldschwefel, orangefarbener Spiessglanzschwefel.

§ 560. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses Präparat nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe gewonnen ist die der Antimonsäure entsprechende Schwefelungsstufe des Antimons, besitzt selbst den Charakter einer Säure, nämlich einer solchen, worin das säuernde Element Schwefel ist und führt als solche in der systematischen Nomenclatur den Namen Sulfidum stibicum. — Behufs der Darstellung werden 10 Theile krystallisirtes schwefelantimonsaures Schwefelnatrium (§ 499) in einem irdenen Gefässe mit der 6fachen Menge heissen destillirten Wassers übergossen, die Auflösung wird durch Umrühren befördert, sodann filtrirt und hierauf unter fortdauerndem Umrühren und in einem dünnen Strahl in ein Gemisch aus 3 Theilen arsenikfreier rauchender Schwefelsäure und 100 Theilen Wasser eingetragen, wobei man sich vor dem Einathmen des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases wohl in Acht zu nehmen hat. Unter Aufbrausen fällt das Antimonsulfid in Form eines feurig orangerothen Pulvers nieder, nämlich:

Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium		Schwefelsäure.		Schwefelsaures Natron.	
$(3\,NaS + Sb^2S^5 + 15\,H^2O)$	$+$	$3\,SO^3H^2O + aq.$	$=$	$3\,NaSO^3$	$+$

Schwefelwasserstoff.		Antimonsulfid.
$3\,H^2S$	$+$	$Sb^2S^5.$

Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgelassen, frisch aufgekochtes Wasser aufgegossen, abermals absetzen gelassen, und so fortgefahren, bis das Aussüsswasser hinreichend rein abfliesst. Darauf wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt, nach dem Abtropfen ausgepresst und endlich auf Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte möglichst schnell getrocknet.

Der auf die eben beschriebene Weise gewonnene Goldschwefel ist ein feines, lockeres, fast geruch- und geschmackloses Pulver, von schön dunkler orangerother Farbe; in vollkommen trocknem Zustande in 100 Theilen aus 61,59 Antimon und 38,41 Schwefel bestehend, in Wasser, Weingeist und stark verdünnter Weinsteinsäure unlöslich, obwohl letztere immer eine Spur von Antimonoxyd aufnimmt, dessen Bildung beim Trocknen an der Luft nicht umgangen werden kann. Man erkennt dieses an der orangerothen Trübung, welche Schwefelwasserstoff in der abfiltrirten weinsteinsauren Lösung hervorbringt. Mit kaustischer alkalischer Lauge übergossen, wird es sehr schnell entfärbt,

die Flüssigkeit enthält ein schwefelantimonsaures Schwefelsalz und es bleibt ein weisses Pulver zurück, welches antimonsaures Alkali ist, nämlich:

Aetzkali.	Aetznatron.	Antimonsulfid.	Schwefelantimonsaures Schwefelkalium oder -natrium.	
$18\,KO$ oder NaO	$+$	$8\,Sb^2S^5$	$=$	$5\,(3\,KS$ oder $NaS + Sb^2S^5)$ $+$

Antimonsaures Kali oder Natron.

$3\,(KO$ oder $NaOSb^2S^5)$.

Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Lauge und bei hinreichender Verdünnung geht auch dieses in die Auflösung über. — Aetzammoniak verhält sich in ähnlicher Weise, nur lässt dieses etwaige Einmengungen von Antimonsulfür zurück. Alkalische Schwefelmetalle lösen den Goldschwefel ohne Rückstand auf; Salzsäure löst ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von $\frac{2}{5}$ des Schwefels zu Antimonchlorür auf.

In Berührung mit sauren Substanzen, als Säuren, sauren Salzen und sauren Pflanzensäften, erleidet der Goldschwefel eine allmälige Zerlegung, es wird Schwefelwasserstoff und Antimonoxyd erzeugt, wodurch solche Mischungen heftig brechenerregende Wirkungen erhalten. Mischungen aus Kalomel und Goldschwefel sind ebenfalls einer allmälig eintretenden gegenseitigen Zerlegung der Bestandtheile unterworfen (§ 329).

§ 561. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Goldschwefel an der Farbe und dem Verhalten vor dem Löthrohre, welches mit dem des Schwefelantimons übereinstimmt (§ 564.) — Man erforscht die gute Beschaffenheit desselben:

a. durch Schütteln mit destillirtem Wasser, Filtriren und Prüfen des Filtrats mit Reagenspapieren, und durch Verdunsten desselben — es darf weder sauer noch alkalisch reagiren, noch auch einen merklichen Rückstand hinterlassen, gegenfalls ist es unvollständig ausgesüsst;

b. durch Digeriren mit Schwefelammoniumflüssigkeit — es muss ohne allen Rückstand aufgelöst werden, gegentheils enthält es fremde Beimischungen.

§ 562. *Sulfur auratum saponatum s. Sapo stibiatus s. antimonialis.* Dieses Präparat ist im Wesentlichen ein Gemisch aus dem in § 499 beschriebenen Goldschwefelsalz und Alkaliseife in dem Verhältnisse von 1 : 3 und soll nach der gewöhnlichen Vorschrift durch Auflösen von 1 Theil Goldschwefel (Antimonsulfid) in Aetzkalilauge (vgl. § 403), Verdünnen und Filtriren der Auflösung, Vermischen des Filtrats mit 6 Th. medicinischer Seife und Verdunsten der Mischung bis zur Pillenconsistenz bereitet werden. Bei langdauernder Aufbewahrung, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht hinreichend abgeschlossen ist, erleidet das Präparat allmälig eine Zersetzung, das Schwefelantimonsalz oxydirt sich allmälig zu antimonig- und endlich zu antimonsauren Kali. Es ist daher vorzuziehen, die Spiessglanzseife nur in geringer Menge vorräthig zu halten, besonders da sie sich mit Anwendung des Goldschwefelsalzes (§ 499) sehr schnell in jeder Quantität darstellen lässt. Man zerreibt zu diesem Behufe in einem Porcellanmörser 1 Theil dieses Salzes zu Pulver, fügt dazu 1 Th. heisses Wasser und darauf, sobald das Salz mit Hilfe äusserer Wärme gelöst ist, 3 Theile Seifenpulver. Man mischt alles wohl unter einander und hebt dann die fertige Seife in einem Gefässe mit weiter Mündung,

welches sich mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessen lässt, auf. Sollte übrigens das Präparat ein röthliches Ansehen besitzen, so darf man nur einige Tropfen Aetzlauge zusetzen, wo dann sogleich alle Farbe verschwindet.

Als Zeichen der Güte für die Spiessglanzseife gilt, dass sie beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas orangeroth färben muss, in Folge einer Ausscheidung von Antimonsulfid. — Das Präparat wird durch alle saure, erdige und metallische Salze zerlegt.

Auch die sogenannte flüssige Spiessglanzseife (Liquor Saponis stibiati s. Tinctura Antimonii saponata s. *Jacobi*) kann sehr zweckmässig in ähnlicher Weise mit Anwendung des Goldschwefelsalzes bereitet werden. Man löst zu diesem Behufe einerseits 2 Theile des Salzes in 4 Theilen heissen Wassers, andrerseits aber 3 Theile geschabte medicinische Seife in einer Mischung aus 6 Theilen rectificirtem Weingeist und 4 Th. Wasser, und vermischt dann beide Lösungen mit einander Man filtrirt, setzt zu dem Filtrat einige Tropfen Aetzlauge und bewahrt es in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Das Präparat bildet eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, welche denselben Zersetzungen unterworfen ist, wie die feste Spiessglanzseife.

STIBIUM SULFURATUM NIGRUM.

$Sb^2S^3 = 2216,40.$

Synonyme. Sulfuretum s. Sulfidum stibiosum crystallisatum, Antimonium nigrum. *Sulfure noir d'Antimoine.* Schwarzes oder krystallinisches Schwefelspiessglanz, antimoniges Sulfid, Antimonsulfür, Anderthalb-Schwefelantimon.

§ 563. *Vorkommen und Bereitung.* Diese dem Antimonoxyd entsprechende Schwefelantimonverbindung kommt natürlich vor und führt bei den Mineralogen den Namen Grauspiessglanzerz, doch ist dieses gewöhnlich mit mancherlei fremden Substanzen, als Eisen, Blei Arsen, verunreinigt; Behufs der arzneilichen Anwendung soll es daher künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, 7 Th. Antimon und 3 Th. Schwefel, dargestellt werden. Das Schmelzen geschieht in einem irdenen Tiegel unter einer Decke von Kochsalz um den Zutritt der Luft abzuhalten, welche die Bildung von Antimonoxyd veranlassen würde. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefel entweicht dieser gasförmig, indem auf trockenem Wege keine höhere Schwefelungsstufe entsteht, bei vorhandenem überschüssigem Metall sondert sich dieser im Tiegel unter dem Schwefelantimon ab.

§ 564. *Eigenschaften.* Das in vorhergehender Weise gewonnene Schwefelantimon bildet eine schwarze, glänzende, krystallinisch strahlige Masse, giebt durch Stossen und Beuteln ein schwarzes, glanzloses, schweres Pulver, besteht in 100 Theilen aus 72,77 Spiessglanz und 27,23 Schwefel, besitzt ein specifisches Gewicht = 4,6, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur. Bringt man geschmolzenes Schwefelantimon noch glühend in kaltes Wasser, so bietet die erstarrte Masse keine krystallinische Structur mehr da, ist amorph, besitzt ein spec. Gewicht = 4,15 und giebt

nun ein rothbraunes Pulver *). Das Schwefelantimon ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; die Flüssigkeit enthält Antimonchlorür (Sb^2Cl^6) in wässeriger Salzsäure gelöst. Wird das Antimonsulfür an der Luft schwach glühend erhalten, so oxydirt es sich leicht, der Schwefel zu schwefeliger Säure, welche entweicht, das Antimon zu einem grauen Gemenge aus antimoniger Säure (Antimonoxyd) und antimonsaurem Antimonoxyd (antimonige Säure der früheren Schriftsteller). Man nannte diesen grauen Rückstand ehemals Spiessglanzasche (Cinis Antimonii). Bei Anwendung von rohem Schwefelantimon enthält diese Asche alle fremden Einmengungen dieses letzteren.

Mit Kohle gemengt in verschlossenen Gefässen der Weissglühhitze ausgesetzt, wird das Antimonsulfür unter Bildung von Schwefelkohlenstoff (§ 231) zu Metall reducirt. Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas entschwefelt. Viele Metalle, selbst Silber, entziehen ihm in der Hitze den Schwefel und scheiden Antimon ab, welches aber stets von dem reducirten Metall etwas zurück behält. Mit Antimonoxyd schmilzt es ohne wechselseitige Zersetzung zusammen, ein mehr oder weniger dunkelrothes Glas bildend (Vitrum Antimonii), dessen Farbetiefe im Verhältniss zum Gehalte an Antimonsulfür steht. Enthält das Antimonoxyd, welches man mit dem Schwefelantimon zusammen schmilzt, Antimonsäure, so wird diese unter Bildung von schwefeliger Säure zu Antimonoxyd reducirt.

Das Anderthalbschwefelantimon (weil darin auf 1 At. Antimon $1\frac{1}{2}$ At. Schwefel enthalten sind) zeigt wie das Anderthalbsauerstoffantimon ein amphoteres chemisches Verhalten, es tritt bald als Base, bald als Säure auf, und in Bezug auf das letztere Verhalten gebührt ihm auch die Bezeichnung Sulfidum stibiosum (antimoniges Sulfid). Kocht man fein gepulvertes Schwefelantimon mit verdünnter Aetzkalilauge, so findet eine wechselseitige theilweise Zerlegung statt, wodurch Antimonoxyd und Schwefelkalium entstehen. Letzteres geht als antimonschwefeliges Schwefelkalium in die Auflösung über, das Antimonoxyd bleibt zum Theile mit Schwefelantimon, zum Theil mit Kali verbunden in dem ungelösten Rückstande, doch findet sich auch etwas davon in der Auflösung, und zwar um so mehr, je verdünnter die alkalische Lauge war. Die Auflösung selbst trübt sich beim Erkalten und lässt einen Theil des Schwefelantimons mit brauner Farbe fallen. Dieser Niederschlag ist aber nicht reines Schwefelantimon, sondern enthält nebenbei eine beträchtliche Menge alkalisches Schwefelmetall und wohl auch Antimonoxyd. Beide Einmengungen kann man durch Digeriren mit verdünnter Weinsteinsäurelösung wegnehmen. Das in der Auflösung zurückgebliebene Anderthalbschwefelantimon geht beim Zutritte der Luft

*) Dieses amorphe Schwefelantimon wird auch erzeugt, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung eines Antimonoxydsalzes, z. B. Brechweinstein, leitet, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag (Schwefelantimonhydrat) bei einer Temperatur etwas über 100° trocknet. Durch stärkere Erhitzung, eben so durch mehrtägiges Stehen in Berührung mit Salzsäure wird es schwarz und krystallinisch.

allmälig in Dritthalbschwefelantimon über, indem es aus einem Theile Schwefelkalium, dessen Kalium durch Sauerstoffabsorption zu Kali wird, Schwefel aufnimmt. — Auflösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium mit feingepulvertem Schwefelantimon digerirt, nehmen letzteres ohne Rückstand auf, doch ist es noch nicht gelungen, krystallisirbare Verbindungen aus diesen Auflösungen zu isoliren. Hat man die Auflösung des alkalischen Schwefelmetalles in der Siedehitze mit Schwefelantimon gesättigt, so sondert sich beim Erkalten eine Verbindung von vielem Schwefelantimon mit wenigem Schwefelalkalimetall aus, welche vom Wasser nicht aufgelöst, aber durch langes Auswaschen zersetzt wird. In der Natur kommen viele Verbindungen von Anderthalbschwefelantimon mit basischen Sulfureten von Schwermetallen schön krystallisirt vor, so mit Schwefelblei, in verschiedenen Sättigungsgraden (Plagionit, Jamesonit, Zinkenit, Federerz), mit Schwefeleisen (Berthierit), Schwefelnickel u. s. w. Das Rothspiessglanzerz ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd.

§ 565. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwarze Schwefelantimon als solches am äusseren Ansehen und dem Verhalten vor dem Löthrohre: mit trockenem kohlensauren Natron gemengt und auf der Kohle in der innern Flamme erhitzt, wird es zu Metallkörnern reducirt, und die Kohle dabei mit einem weissen Beschlage überzogen; die Metallkörner sind nach dem Erkalten spröde und zeigen, für sich erhitzt, das Verhalten des Antimonmetalles (§ 545.) Die gute Beschaffenheit wird folgendermaassen erforscht:

a. man übergiesst 10 Grane von dem fein zerriebenen Präparat in einem kleinen Probirkolben mit dem Sechsfachen reiner Salzsäure, erwärmt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und erhält es dabei einige Minuten hindurch, zuletzt fügt man einige Tropfen Salpetersäure*) zu — es muss eine vollständige Auflösung erfolgen, und in dieser letztern nach dem Erkalten keine krystallinische Ablagerung (Chlorblei) entstehen;

b. man versetzt die im Vorhergehenden erhaltene Auflösung mit Schwefelammonium in Uebermaass — der Anfangs entstehende orangerothe Niederschlag muss sich vollständig wieder auflösen zu einer klaren Flüssigkeit: ein unlöslicher Rückstand verräth fremde Substanzen**).

§ 566. *Hepar Antimonii et Crocus Metallorum.* Von einer Mischung aus gleichen Theilen fein gepulvertem Schwefelantimon und salpetersaurem Kali wird eine kleine Portion, etwa $\frac{1}{4}$ Pfund in

*) Vollkommen reines Schwefelantimon ist auch ohne Zusatz von Salpetersäure in Salzsäure löslich: doch enthält das künstlich gewonnene Präparat gewöhnlich etwas regulinisches Metall, welches von der blossen Salzsäure nicht aufgenommen wird.

**) Wünscht man das eine oder das andere Antimonpräparat auf eine andere Weise als durch den Geruch auf Arsen zu prüfen, so kann man zu diesem Behufe folgendermaassen verfahren: Man mengt etwa 15 Gran von dem fraglichen Präparate mit der 5fachen Menge eines Gemisches aus 2 Th. trockenen kohlensauren Natrons und 3 Th. reinen Salpeters, und trägt die Mischung portionweise in einen kleinen, bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Nach dem Erkalten wird die geglühte Masse zu feinem Pulver zerrieben, dieses mit reinem Wasser übergossen, filtrirt, das Filtrat behutsam mit reiner Salpetersäure neutralisirt, abermals filtrirt, wenn eine Trübung entstanden sein sollte, und nun einige Tropfen salpetersaure Silberlösung zugesetzt: bei Anwesenheit von Arsen entsteht iene bräunlichrothe Fällung von arsensaurem Silberoxyd.

eine eiserne Schaale gethan, und durch Berührung mit einer glühenden Kohle entzündet. Sowie die Verpuffung stattgefunden hat, wird auf die noch glühende Masse eine neue Portion von dem Pulver geschüttet, worauf abermals Entzündung eintritt. Man fährt so fort, bis alle fertige Mischung verbraucht ist, bedeckt dann das Gefäss und lässt erkalten. Bei diesem Prozesse werden die Bestandtheile eines Theils des Schwefelantimons durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, es entsteht Schwefelsäure und, weil nur wenig Salpeter vorhanden war, Antimonoxyd, welche beide mit Kali aus dem Salpeter in Verbindung treten. Gleichzeitig erzeugt sich aber auch durch Reaction eines Theils des Kalis des zerstörten Salpeters auf einen andern Theil des Schwefelantimons durch Wechseltausch Schwefelkalium und Antimonoxyd, welche jedes für sich mit Schwefelantimon sich verbinden, das eine Schwefelantimon-Schwefelkalium (antimonschwefeliges Schwefelkalium), das andere Schwefelantimon-Antimonoxyd (Antimonoxysulfuret) erzeugend. Die verpuffte Masse ist also ein Gemeng aus schwefelsaurem Kali, Antimonoxydkali, Antimonoxysulfuret und Schwefelantimon-Schwefelkalium. Wasser entzieht derselben schwefelsaures Kali, freies Kali und Schwefelkalium. Das freie Kali führt etwas Antimonoxyd, und das Schwefelkalium etwas Schwefelantimon in die Auflösung über, welche beim Erkalten beide in Gestalt von oxydhaltigem Kermes niederfallen.

Die erkaltete leberbraune Masse führt den Namen Spiessglanzleber (Hepar Antimonii s Kali stibiato-sulfuratum). Der nach Behandlung mit heissem Wasser ungelöst zurückbleibende Rückstand heisst Metallsafran oder auch braunes Spiessglanzoxyd (Crocus Metallorum s. Stibium oxydulatum fuscum). Es ist ein mehr oder weniger braunes oder rostfarbenes Pulver, geschmack- und geruchlos, aus Antimonoxyd-Schwefelantimon (Antimonoxysulfuret) und Antimonoxydkali (antimonigsaurem Kali) bestehend, mit allen Verunreinigungen des natürlichen Schwefelantimons. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, in Auflösungen von Weinsteinsäure und Weinstein zum Theil, in erhitzter Salzsäure vollständig löslich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

STIBIUM SULFURATUM RUBEUM.

Synonyme. Sulfur stibiatum rubeum Ph. Bor., Sulfuretum stibiosum rubeum, Sulfuretum Antimonii s. Stibii rubeum s. hydratum s. cum aqua, Stibium hydrothionicum, Oxydum Stibii hydrosulfuratum rubrum, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum. *Sulfure brun d'Antimoine, Soushydrosulfate de Antimoine, Kermès minéral.* Braunrother Spiessglanzschwefel, Mineralkermes, Spiessglanzkermes, Karthäuserpulver.

§ 567. *Bereitung und Zusammensetzung.* Das mit dem Namen Mineralkermes bezeichnete Heilmittel ist in chemischer Beziehung Gegenstand vielfältiger Versuche gewesen, aus den im Wesentlichen hervorgeht, dass dasselbe kein reines Schwefelantimon oder Schwefelantimonhydrat ist, sondern neben diesem Schwefelalkalimetall, Antimonoxyd und wohl auch antimonsaures Kali enthält, und zwar in abweichenden Mengen je nach dem befolgten Bereitungsverfahren und

den anderweitigen bei der Bereitung obgewalteten Verhältnissen. Die ursprüngliche Bereitung war auf nassem Wege und bestand darin, dass man feingepulvertes schwarzes Schwefelantimon mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Alkali anhaltend durch mehrere Stunden kochte, die Abkochung heiss filtrirte und erkalten liess, wo sich dann eine geringe Menge sogenannten Mineralkermes in Gestalt eines rothbraunen Pulvers niederschlug. Bei diesem Processe findet zwischen einem kleinen Theile des Alkalis und des Schwefelantimons eine wechselseitige Zerlegung statt, wodurch Schwefelkalium und Antimonoxyd entstehen. Das Antimonoxyd wird durch das vorwaltende kohlensaure Alkali aufgelöst erhalten, und ebenso führt auch das Schwefelkalium einen Theil Schwefelantimon in die Flüssigkeit über und zwar in der Wärme mehr, als die Flüssigkeit beim Erkalten aufgelöst erhalten kann, und dieses Mehr scheidet sich eben im Zustande von Kermes aus. Dieser Kermes ist amorphes Schwefelantimon mit einer geringen Beimengung eines Schwefelantimonsalzes mit alkalischer Basis, welches durch anhaltendes Auswaschen zwar sehr vermindert, aber nicht vollständig entfernt werden kann, er enthält kein Antimonoxyd (*Berzelius*, *H. Rose*) und wirkt wenig brechenerregend. Ist jedoch die Auskochung sehr lange fortgesetzt, und sehr oft wiederholt, auch das Schwefelantimon in sehr fein zertheiltem Zustande angewandt worden, wodurch eine viel grössere Menge Schwefelantimon zerlegt wird und vielmehr Antimonoxyd entsteht, als das vorhandene freie Alkali beim Erkalten in Berührung mit der Luft aufgelöst zurückhalten kann, so scheidet sich während des Erkaltens der Lauge gleichzeitig mit dem Kermes auch Antimonoxyd ab. Dieses Antimonoxyd ist dem eigentlichen Kermes nur mechanisch beigemengt, nicht aber chemisch damit verbunden, wie man sich am besten durch das Mikroskop überzeugen kann. Der eigentliche Kermes erscheint nämlich als rothe oder braunrothe Körner; enthält er Antimonoxyd, so bildet dieses in ihm deutliche Krystalle, die gewöhnlich als sechseitige Säulen, bisweilen als feine Nadeln erscheinen; auch giebt ein solcher Kermes, wenn er in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas geschmolzen und dann zerrieben wird, ein mehr oder weniger röthlichbraunes Pulver, während das Pulver von oxydfreiem Kermes nach solcher Behandlung schwarz erscheint (*H. Rose*). Wendet man zur Auskochung hydratisches, durch Präcipitation gewonnenes Schwefelantimon an, und unterhält nach geschehener vollständiger Auflösung das Kochen noch eine Stunde hindurch: so ist der beim Erkalten sich abscheidende Kermes Schwefelantimon-Antimonoxyd ($2Sb^2S^3 + Sb^2O^3$) mit etwas beigemengtem alkalischen Schwefelsalz, dessen Alkaligehalt jedoch bei gutem Auswaschen nicht über 2 Proc. beträgt (*Liebig*).

Die zweite Bereitungsart des Kermes ist die auf trockenem Wege; sie wurde ursprünglich von *Geoffroy* an die Stelle der vorhergehenden, von *Lemery* gegebenen, welche verhältnissmässig nur geringe Ausbeute liefert, eingeführt und besteht im Wesentlichen im Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali, Pulvern und Auskochen der gewonnenen Masse mit Wasser und Erkaltenlassen. Das beste Verhältniss der anzuwendenden Sub-

stanzen ist nach *Berzelius* 1 reines kohlensaures Kali und $2\frac{2}{3}$ Schwefelantimon, was nahe genau gleichen MG. von beiden entspricht. Bei einer Temperatur, welche die zur Schmelzung des Gemenges nothwendige nicht übersteigt, entsteht, unter Austreibung der Kohlensäure und wechselseitiger theilweiser Zersetzung der auf einander wirkenden Substanzen, eine aus 1 MG. Antimonoxydkali und 3 MG. Schwefelantimon-Schwefelkalium bestehende Masse, nämlich $4KO + 4Sb^2S^3 = KOSb^2O^3 + 3KSSb^2S^3$, welche durch Behandlung mit kochendem Wasser zerlegt wird in ein basischeres Schwefelantimon-Schwefelkalium (schwefelantimonigsaures Schwefelkalium) und ein basischeres Antimonoxydkali (antimonigsaures Kali), welche in die Auflösung übergehen, und in Antimonoxyd-Schwefelantimon (Antimonoxysulfuret), welches nebst Antimonoxydkali und Schwefelantimon-Schwefelkalium, beide mit überwiegendem elektronegativen Bestandtheile, in dem ungelösten Rückstande verbleibt. Beim Erkalten der siedend heiss filtrirten Flüssigkeit fällt ein Theil des Schwefelantimons, so wie auch des Antimonoxyds als antimonoxydhaltiger Kermes nieder. Wird die von dem niedergefallenen Kermes getrennte Lauge von Neuem mit dem ungelösten Rückstande gekocht, so werden abermals Antheile von den zuletzt erwähnten Bestandtheilen dieses Rückstandes aufgelöst, die sich beim Erkalten wieder absetzen, und diess kann fortgesetzt werden, bis dass nur die Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Der Gehalt des also gewonnenen Kermes an Antimonoxyd bleibt sich übrigens ebenfalls nicht gleich, und ist sehr abhängig von den Verhältnissen, welche während des ganzen Processes obgewaltet haben. War z. B. die Schmelzung bei einer höheren Hitze ausgeführt und auch länger unterhalten worden, als gerade nöthig war, so findet sich regulinisches Antimon in der geschmolzenen Masse, indem unter solchen Verhältnissen ein Theil des Antimonoxydkalis in antimonsaures Kali übergeht. In Folge dieses durch den ersten Umstand verminderten Gehaltes an Antimonoxydkali wird die Lauge weniger Antimonoxyd aufnehmen, daher auch weniger absetzen. Ebenso ist auch die Dauer des Kochens, die Form der Gefässe, ob sie den Zutritt der Luft mehr oder minder begünstigen, nicht ohne Einfluss auf die Menge sich auflösenden und abscheidendenden Oxyds. Bei Luftzutritt wird nämlich Sauerstoff absorbirt, dadurch ein Theil des Schwefelkaliums in Kali, ein Theil des Anderthalbschwefelantimons durch Aufnahme des sich hierbei abscheidenden Schwefels in Dritthalbschwefelantimon umgewandelt, und in Folge des also vermehrten Kaligehaltes eine grössere Menge Antimonoxyd aufgenommen.

Die älteren Ausgaben der Preussischen Pharmacopöe verordneten zur Bereitung des Kermes, ein Gemeng aus 1 trockenem kohlensauren Natron und 2 Schwefelantimon zu schmelzen, die geschmolzene feingepulverte Masse mit Wasser auszukochen und mit der nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen Kermes abgegossenen Lauge das Auskochen des Rückstandes so oft zu wiederholen, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erhalten wurde. Diese Methode weicht von der oben erwähnten, von *Berzelius* empfohlenen, durch ein

grösseres Verhältniss an Alkali ab, in Folge dessen der Oxydgehalt des Präparats grösser ausfällt. Die gegenwärtig gültige Pharmacopöe verordnet anstatt des Schwefelantimons entsprechende Mengen an Metall und Schwefel. Unter solchen Verhältnissen ist es noch weit schwieriger, ein sich gleich bleibendes Präparat zu gewinnen, da bei aller Sorgfalt der Verlust eines Theils Schwefel durch Verflüchtigung nicht vermieden werden kann; dieser Verlust wird aber verschieden sein, je nach der mehr oder weniger feinen Zertheilung und innigen Vermischung der angewandten Materialien, je nach der in Arbeit genommenen Menge von dem Gemische, und endlich je nachdem die Erhitzung des letztern mehr oder minder schnell gesteigert worden ist. Diess kann aber anderseits nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des zu erzielenden Kermes bleiben.

Eine sehr gute Methode zur Bereitung des Kermes, welche aus beiden, der auf nassem und auf troknem Wege, zusammengesetzt ist, hat *Liebig* gegeben. Sie besteht in Folgendem: Vier Theile gepulvertes reines Schwefelantimon werden mit 1 Theil vollkommen troknem kohlensauren Natron gemengt, und bei Rothglühhitze unter öfterem Umrühren so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Zum Umrühren bedient man sich eines Pfeifenstiels und vermeidet sorgfältig alle Geräthschaften von Eisen. Die geschmolzene Masse giesst man auf eine Steinplatte aus, zerreibt sie nach dem Erkalten zum feinsten Pulver und trägt dieses in die kochende Lösung von 2 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron (auf 1 Theil gepulverte Masse) in 16 Theilen Wasser, kocht eine Stunde lang in einem offenen Gefässe unter fleissigem Umrühren und filtrirt noch heiss. Nach dem Erkalten giesst man die klare Lauge von dem niedergefallenen Kermes ab und kocht sie wiederum mit dem unaufgelösten Rückstande, welcher im Kochgefässe und auf dem Filter blieb, wo sich beim Erkalten wiederum Kermes niederschlägt. Man wiederholt diese Operation so oft, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erzielt wird. Sämmtlicher Kermes wird zuletzt vereint, und so lange mit kaltem, nicht warmen, Wasser ausgewaschen, bis das Aussüsswasser beim Verdampfen keine merklichen Spuren von Salzen hinterlässt, worauf man ihn auf Papier ausbreitet und bei Anwendung von sehr gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes trocknet. — Der Vorgang bei diesem Processe scheint folgender zu sein: beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Schwefelantimon (antimoniges Sulfid) in dem angegebenen Verhältnisse entweicht die Kohlensäure und es entsteht durch Wechselwirkung zwischen dem Oxyd (Natron) und dem Sulfid (Schwefelantimon) ein Sauerstoffsalz und ein Schwefelsalz, nämlich:

$$\underbrace{16\,NaOCO^2}_{\text{Kohlensaures Natron}} + \underbrace{20\,Sb^2S^3}_{\text{Schwefelantimon}} = \underbrace{4\,NaOSb^2O^3}_{\text{Antimonoxyd-Natron}} + \underbrace{(12\,Na\,S\,Sb^2S^3 + 4\,Sb^2S^3)}_{\text{Schwefelantimon-Schwefelnatrium + Schwefelantimon}}$$

Das überschüssige Schwefelantimon macht, dass die Masse vom Wasser nicht angegriffen wird. Wird sie aber fein gepulvert und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, so entzieht dieses dem Schwefelsalz den Schwefelantimonüberschuss, indem es sich damit

wechselseitig in $3\,NaS\,Sb^2S^3 + NaO\,Sb^2S^3$ zersetzt und das gesammte schwefelantimonigsaure Salz (15 MG.) geht in die heisse Lösung über. Gleichzeitig tritt aber auch die Kohlensäure des kohlensauren Natrons an das Natron des während des Schmelzens entstandenen Antimonoxydnatrons, macht dadurch die antimonige Säure frei, welche dem aufgelösten Schwefelsalz einen Theil des antimonigen Sulfids entziehend, sich in Antimonoxydsulfuret $= 4\,(Sb^2O^3\,2\,Sb^2S^3)$, das einbasische Schwefelantimonsalz aber in ein Gemisch von $4\,(3\,NaS + Sb^2S^3)$ und $3\,(NaS\,Sb^2S^3)$ umwandelt. Die heisse Flüssigkeit enthält beide letzteren Schwefelsalze und ausserdem $NaO\,Sb^2O^3 + 4\,NaOCO^2$ gelöst. Während des Kochens bei Luftzutritt verwandelt sich $3\,(NaS\,Sb^2S^3)$ durch Sauerstoffabsorption allmählig in $2\,NaO + (NaS\,Sb^2S^5 + 2\,Sb^2S^3)$. Das Natron nimmt aus dem Oxysulfuret Antimonoxyd auf, es entsteht $2\,(NaO\,Sb^2O^3)$ und $4\,Sb^2S^3$ werden frei, welche in der Siedehitze vom dreibasischen Schwefelantimonsalz aufgelöst werden, während dem Erkalten aber sammt der obenerwähnten Doppelverbindung aus $NaS\,Sb^2S^5$ und $2\,Sb^2S^3$ niederfallen. Die heisse Flüssigkeit enthält ausserdem noch eine grössere Menge Antimonoxyd aufgelöst, als sie beim Erkalten zurückbehalten kann, und dieses scheidet sich ebenfalls mit dem Kermes gleichzeitig ab. Beim Aussüssen mit kaltem Wasser wird das einbasische schwefelantimonsaure Schwefelnatrium zum grössten Theile in sich auflösendem dreibasischen Salz und ungelöst bleibendem Antimonsulfid zerlegt.

Wenn aber aus allem diesen, theils aus eigenen (*Kastner's* Archiv 1830), theils aus den Beobachtungen der zuverlässigsten Experimentatoren entnommenen, Erfahrungen die wechselnde Zusammensetzung des nach den üblichen Methoden bereiteten Kermes unzweifelhaft hervorgeht: so dürfte es wohl am zweckmässigsten erscheinen, den officinellen Kermes aus den Pharmakopöen zu verbannen und durch zwei Präparate von constanter Zusammensetzung, nämlich einen oxydfreien (*Stibium sulfuratum rubrum*) und einen oxydhaltigen Kermes (*Stibium oxydato-sulfuratum*) zu ersetzen. — Den ersteren würde man gewinnen entweder durch Fällung einer sehr verdünnten Brechweinsteinlösung durch Schwefelwasserstoffgas, wie schon Döbereiner empfohlen, oder durch Fällung einer verdünnten Auflösung von schwefelantimonigsaurem Schwefelkalium mit verdünnter reiner Salzsäure. Diese Auflösung lässt sich aber leicht darstellen, indem man in einem passenden Digerirkolben oder sonstigen Gefässe Einfach-Schwefelcalcium (durch starkes Glühen eines Gemisches aus 1 Aetzkalk und ½ Schwefelblumen bereitet), kohlensaures Kali und fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon zu gleichen Theilen mit dem 20- bis 30fachen Wasser heiss digerirt oder auch ¼ bis ½ Stunde lang kocht, dann bei abgehaltenem Luftzutritte erkalten lässt und hierauf filtrirt. Oxydhaltiger Kermes könnte dargestellt werden durch Schmelzen eines innigen Gemenges aus 10 Schwefelantimon und 4 Antimonoxyd und Verwandlung der geschmolzenen Masse in ein höchst feines Pulver.

§ 568. *Eigenschaften.* Der Mineralkermes ist ein feines geruch- und geschmacklos, braunrothes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich; durch anhaltendes Kochen mit vielem Wasser wird er aber

zersetzt, und als Antimonoxyd aufgenommen. Kalte verdünnte Mineralsäuren, ebenso auch Pflanzensäuren wirken nicht auf den oxydfreien Kermes, nehmen aber aus dem oxydhaltigen das Antimonoxyd auf und hinterlassen oxydfreien Kermes. Erhitzte concentrirte Salzsäure löst ihn ohne erheblichen Rückstand unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Aetzammoniak wirkt wenig darauf ein; Aetzkalilauge zersetzt ihn und löst ihn theilweise auf mit Hinterlassung eines gelben Pulvers. Gegen Kalomel verhält er sich dem Goldschwefel ähnlich.

§ 569. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Mineralkermes an der Farbe und dem Verhalten vor dem Löthrohre, welches mit dem des schwarzen Schwefelantimons übereinstimmt. — Die gute Beschaffenheit bedingt:

a. ein der obigen Angabe entsprechendes Aeussere;

b. Indifferenz gegen reines Wasser, so dass damit geschütteltes und wieder abfiltrirtes destillirtes Wasser keine Reaction auf Reagenspapiere ausübt und auch beim Verdunsten keinen merklichen Rückstand hinterlässt — das Gegentheil verräth ein unvollständiges Aussüssen;

c. vollständige Löslichkeit in Schwefelammoniumflüssigkeit — ein Rückstand verräth fremdartige Beimischungen.

STRONTIUM.

Sr = 547,285.

§ 570. *Vorkommen, Eigenschaften und Verbindungen.* Das Strontiummetall besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem Baryum und kommt, wie dieses, nur im Mineralreiche, jedoch bei weitem nicht so häufig, und zwar oxydirt in Verbindung mit Schwefelsäure und Kohlensäure vor. Das Strontiumoxyd ist ein Alkali und führt den Namen Strontian (ehemals Strontianerde), welcher von dem Namen des Fundortes (Strontian in Schottland) des Strontianits, worin zuerst *Crawford* 1790 diesen Körper entdeckt hat, abgeleitet ist. Der Strontianit ist kohlensaurer Strontian; der natürliche schwefelsaure Strontian hat wegen der bläulichen Farbe, die er zuweilen besitzt, den Namen Cölestin erhalten und ist das gewöhnliche Material, welches zur Darstellung der übrigen Strontianverbindungen dient.

Zu diesem Behufe wird der schwefelsaure Strontian möglichst fein gepulvert, und mit dem 4ten Theile Russ gemengt und das Gemeng in einem Töpferofen einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt, wodurch unter Bildung von Kohlenoxydgas er zum grössten Theil zu Schwefelstrontium reducirt wird, nämlich:

Schwefels. Strontian		Kohle		Schwefelstrontium		Kohlenoxydgas
$SrO\,SO^3$	+	$4\,C$	=	SrS	+	$4\,CO$.

Aus dem Schwefelstrontium kann nun durch Behandlung mit Kupferoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. beliebig Strontianhydrat, Chlorstrontium, salpetersaurer, essigsaurer und kohlensaurer Strontian dargestellt werden, ganz in derselben Weise, wie aus dem Schwefelbaryum die entsprechenden Baryumverbindungen. (vgl. § 192).

Die wässrige Lösung der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen werden, wie die entsprechenden Baryumverbindungen, durch Gyps-

wasser gefällt, doch entsteht kein Niederschlag, wenn man die Strontiumlösung vorher mit einer Auflösung von Kochsalz versetzt hat. Durch Kaliumeisencyanür werden die Lösungen der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen auch bei ziemlicher Concentration weder gefällt, noch getrübt.

Das *Strontianhydrat* krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung mit 8 MG. Wasser, die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo dann das reine Hydrat ($SrO\,H^2O$) zurückbleibt, welches in sehr hoher Temperatur schmilzt, ohne das Wasser zu verlieren. In kochendem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem, jedoch noch reichlicher als Barythydrat.

Das *Chlorstrontium* ist in Wasser weit auflöslicher, als das Chlorbaryum, und krystallisirt beim Verdampfen der Auflösung in dünnen Säulen (Nadeln), welche 6 MG. Wasser enthalten. Sie zerfliessen an der Luft und sind auch in mässig starkem Weingeist ziemlich leicht löslich (Unterschied von Chlorbaryum), von wasserfreiem Weingeist bedarf das wasserleere Chlorstrontium 24 Theile zur Auflösung, die Lösung brennt mit schön purpurrother Flamme.

Das *salpetersaure Strontiumoxyd* oder der salpetersaure Strontiän krystallisirt aus einer heissen Auflösung in wasserfreiem Octaëdern, beim Verdunsten einer verdünnten wässrigen Lösung bilden sich jedoch wasserhaltige (30 Proc. oder 5 MG.) Krystalle von anderer Form. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 Theilen kaltem und $\frac{1}{2}$ Theil kochendem Wasser, nicht in Weingeist (Unterschied vom salpetersauren Kalk). Es wird besonders in der Feuerwerkerei benutzt, worüber in *Websky's* trefflichem Werke (die Lustfeuerwerkerei etc. Breslau bei *Ferd. Hirt.* 1842) das Nähere nachgesehen werden kann.

STRYCHNINUM.

$\ddot{S}t = C^{44}H^{46}N^4O^4 = 4434,25.$

Synonyme. Strychnium s. Strychnina. *Strychnine.* Strychnin.

§ 571. *Vorkommen und Bereitung.* Das Strychnin gehört nebst Brucin zu den vorzugsweise wirksamen Bestandtheilen mehrer als Arzneimittel angewandter Pflanzenstoffe, als der Brechnüsse, der Ignatzbohnen, des Schlangenholzes. Man gewinnt es folgendermaasen: eine beliebige Menge geraspelter Brechnüsse werden zu wiederholten Malen mit der vier- bis fünffachen Menge rectificirten Weingeistes ausgezogen, die vermischten Auszüge mit etwas Salzsäure angesäuert, der Weingeist abdestillirt, der wässerige Rückstand von den abgelagerten harzigen Theilen abgegossen, dann bis zur gelinden alkalischen Reaction mit einer gesättigten wässerigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, abfiltrirt, und halb so viel Aetzkaliflüssigkeit hinzugesetzt, als man von der Bicarbonatlösung angewandt hatte. Man lässt das Ganze 48 Stunden und darüber ruhig stehen, sammelt nach dieser Zeit den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, trocknet ihn bei gelinder Wärme, zerreibt ihn zu feinem Pulver, übergiesst letzteres in einem verschliessbaren Glase mit der

vierfachen Menge wasserfreien Weingeistes und lässt das Ganze unter häufigem Schütteln einige Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung. — Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten und wiederholt mit letzterem die Operation von Neuem. Man sammelt endlich den Rückstand in einem Filter, lässt ihn trocknen und kocht ihn wiederholt mit Wasser aus, bis das erkaltete Filtrat beim Zusatze einiger Tropfen der concentrirtesten Schwefelsäure farblos bleibt. Das unaufgelöste Strychnin wird gesammelt und getrocknet. Sollte dasselbe noch nicht vollkommen ungefärbt erscheinen, so kann es abermals in gewässertem Weingeiste gelöst und durch freiwilliges Verdampfen des Filtrats in Krystallen abgeschieden werden. — Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlages enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in reiner Gestalt abzusondern, werden diese Auszüge mit einander vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und soweit verdampft, bis das Ganze ungefähr dem Hundertfachen des darin enthaltenen Brucins entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur gelinden alkalischen Reaction mit einer Auflösung von Kalibicarbonat versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit kaustischem Ammoniak in Ueberschuss vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Brucin in glänzend weissen, zarten Nadeln aus, welche man in einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. — Ein Pfund Brechnüsse liefert im Durchschnitte 35 bis 40 Gran Strychnin und 15 bis 22 Gran Brucin. Diese Alkaloide sollen darin an eine eigenthümliche Säure, die Igasursäure, welche indess noch sehr unvollkommen untersucht ist, gebunden sein.

§ 572. *Eigenschaften.* Das Strychnin gehört zur Klasse der organischen Alkalien und ist vielleicht nächst der Blausäure das heftigste Gift des Pflanzenreiches. Es erscheint im reinen Zustand als ein weisses krystallinisches Pulver, oder als kleine, weisse, vierseitige Säulen mit vier Flächen zugespitzt, ist wasserfrei und enthält nach *Liebig's* neuester Untersuchung in 100 Theilen 8,04 Stickstoff, 76,36 Kohlenstoff, 6,51 Wasserstoff und 9,09 Sauerstoff, bedarf über 6000 Theile Wasser zur Auflösung, ist in Aether und absolutem Alkohol unlöslich, löslich in Weingeist von 70 Proc. und verdünnten Säuren. Die Auflösungen, sogar die so sehr geringhaltige wässrige, schmecken sehr bitter, und werden durch Gallustinctur und Platinlösung gefällt. In fixen Aetzalkalien ist das Strychnin unlöslich, rectificirte concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf, rauchende Salpetersäure löst es unter Aufbrausen mit grünlich gelber Farbe.

§ 573 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Strychnin in Substanz an den eben beschriebenen physischen und chemischen Eigenschaften. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch vollständiges Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu einer wasserklaren Flüssigkeit;

c. durch Unverändertbleiben der eben erwähnten Lösung beim Eingiessen von rectificirter concentrirter Schwefelsäure, aufgelöstem jodsauren Natron und dop-

peltkohlensaurem Kali — das erstere Reagens würde durch eine rosenrothe, in Rothbraun und endlich in Gelbbraun übergehende Färbung beigemischtes Brucin, das zweite durch Ausscheidung von Jod, Morphin, und das dritte durch einen weissen Niederschlag Chinaalkaloide zu erkennen geben, vorausgesetzt nämlich, dass das Präparat im Uebrigen frei von feuerbeständigen Beimischungen sei.

§ 574. *Strychninsalze.* Das Strychnin verbindet sich mit den Säuren zu neutralen Salzen (Sales strychnici), welche krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind; die Auflösungen schmecken äussert bitter, werden durch Gallustinctur weiss; durch Platinlösung, Aetzsublimat, Jodkalium und Schwefelcyankalium (S. 429) krystallinisch gefällt, durch doppelt kohlensaures Kali, Jodsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht verändert, durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt.

Durch kaustische fixe Alkalien werden die Auflösungen vollständig gefällt, der Niederschlag ist in keinem Ueberschuss des Fällungsmetels auflöslich, dagegen wird der durch Aetzammoniak erzeugte Niederschlag durch viel freies Ammoniak wieder aufgelöst.

STRYCHNIUM NITRICUM.

$\overset{+}{S}t\ N^2O^5 4H^2O = 5531,16.$

Synonyme. Nitras strychnicus. *Nitrate de Strychnine.* Salpetersaures Strychnin.

§ 575. *Bereitung und Eigenschaften.* In der Preuss. Pharmakopöe ist das salpetersaure Strychnin unter den officinellen Arzneimitteln aufgenommen worden; es wird durch Sättigen von starkverdünnter Salpetersäure mit reinem Strychnin, und Verdunsten der Auflösung bei sehr gelinder Wärme bereitet. — Es bildet zarte farb- und geruchlose, seidenglänzende, biegsame Nadeln, ist ein basisches Salz und besteht in 100 Theilen aus 79,1 Strychnin, 12,9 Salpetersäure und 8,0 Wasser, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, unlöslich in Aether. Die Auflösung zeigt das oben beschriebene, den Strychninsalzen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten, doch zeichnet sich die des salpetersauren vorzugsweise dadurch aus, dass sie durch concentrirte Schwefelsäure bräunlichgelb gefärbt wird, auch das trockne Salz färbt sich gelb, wenn man es bis zur Temperatur des siedenden Wassers erhitzt.

§ 576. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salpetersaure Strychnin leicht an den eben beschriebenen physischen und chemischen Eigenschaften. — Die Reinheit desselben ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. aus der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. aus dem Verhalten gegen Salpetersäure. Wird nämlich eine Auflösung des Salzes mis reiner Salpetersäure in Uebermaass versetzt und gelinde erwärmt, so nimmt die Auflösung eine grünlichgelbe Farbe an, welche beim Zusatz einiger Tropfen aufgelösten salzsauren Zinnoxyduls keine Veränderung erleidet. War dagegen das Strychninsalz mit Brucinsalz vermengt, so wird die Auflösung beim Erwärmen mit Salpetersäure roth, und bei nachherigem Zusatze von Zinnchlorür violett gefärbt.

§ 577. Ausser dem salpetersauren Strychnin, welches das vorzugsweise in Deutschland gebräuchliche Strychninsalz ist, sind noch nachstehende Strychninverbindungen zur arzneilichen Anwendung, besonders von *Magendie*, vorgeschlagen worden:

1. Strichnium aceticum s. Acetas strychnicus (*Acétate de Strychnine*, essigsaures Strichnin). Reines Strychnin wird in concentrirtem Essig gelöst und die klar filtrirte Lösung bei gelinder Wärme bis zum Verschwinden aller Flüssigkeit verdunsten gelassen. — Das essigsaure Strychnin krystallisirt schwierig, leichter bei vorwaltender Säure, in weissen, seidenartigglänzenden Nadeln, welche in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. Die Hamburger Pharmakopöe lässt die Auflösung in der Wärme zur Trockne verdunsten, wodurch man es als Pulver erhält, welches wegen Verflüchtigung eines Theils der Essigsäure in Wasser nicht vollständig löslich ist.

Man erkennt das essigsaure Strychnin als solches an den das Strychnin im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen, und den sich entwickelnden Essigsäuredämpfen beim Erwärmen mit etwas Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, in einem engen Probircylinder. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Weingeist, und dem vollständigen Verschwinden beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

2. Strychnium hydriodicus s. Hydriodas strychnicus (*Hydriodate de Strychnine*, iodwasserstoffsaures Strychnin). Man erhält dieses von *Magendie* empfohlene Salz durch Vermischen einer Auflösung von Strychnin in concentrirtem Essig mit aufgelöstem Jodkalium. Es fällt ein weisses krystallinisches Pulver nieder, welches in Wasser nur schwierig löslich ist, viel leichter aber in Alkohol. Es enthält nahe 73 Proc. Strychnin.

Man erkennt das jodwasserstoffsaure Strychnin als solches, an den das Strychnin charakterisirenden Reactionen und der blauen Färbung der mit Stärkekleister vermischten Solution, beim Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure.

3. Strychnium iodicum s. Jodas strychnicus (*Jodate de Strychnine*, Iodsaures Strychnin). Dieses Salz, welches nach *Magendie* das wirksamste Strychninpräparat sein soll, wird durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Strychnin und jodsaurem Natron gewonnen. Es bildet abgeplattete perlmutterglänzende Nadeln, löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Weingeist. Es enthält nahe 59 Proc. Strychnin. In einer Glasröhre erhitzt, detonirt es schwach, setzt Kohle ab, und entwickelt Jod.

4. Strychnium muriaticum s. Murias strychnicus (*Muriate ou Hydrochlorate de Strychnine*, salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Strychnin). Dieses in der Hannöverschen Pharmakopöe aufgenommene Strychninsalz wird durch Auflösen von reinem Strychnin in reiner Salzsäure und Verdunsten der Lösung bei sehr gelinder Wärme gewonnen. Es bildet zarte, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. — Man erkennt das salzsaure Strychnin leicht an den das Strychnin und die Salzsäure charakterisirenden Reactionen. Die Reinheit ergiebt sich aus der vollkommenen Löslichkeit

in Weingeist und dem vollständigen Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

5. Strychnium sulfuricum s. Sulfas strychnicus (*Sulfate de Strychnine*, schwefelsaures Strychnin). Verdünnte Schwefelsäure wird mit Strychnin neutralisirt, und die Auflösung in gelinder Wärme verdunstet. Es bildet kleine durchscheinendende Würfel, welche nahe 86 Proc. Strychnin enthalten, und gegen 10 Theile Wasser zur Lösung bedürfen.

SULFUR.

S = 201,165.

Synonyme. Sulphur. *Soufre.* Schwefel.

§ 578. *Vorkommen und Reinigung.* Der Schwefel gehört zur Klasse der einfachen Nichtmetalle, ist in der Natur häufig verbreitet, und kommt theils gediegen, theils durch Sauerstoff gesäuert, theils in Verbindung mit Metallen in mannigfaltigen Formen vor. Der im Handel vorkommende Schwefel wird durch Reinigung des gediegenen und des vulkanischen Schwefels, so wie auch durch Zersetzung natürlicher Schwefelmetalle gewonnen. Man unterscheidet Stangenschwefel (*Sulfur in baculis*) und Schwefelblumen (*Flores Sulfuris s. Sulfur depuratum*); ersterer ist meistens mit mehr oder weniger fremden Stoffen (Arsen, Selen, Zinn, Bitumen, erdigen Beimischungen) gemengt, letzterer ist durch Sublimation gereinigt, darf nur allein zum arzneilichen Gebrauche angewandt werden, und wird auch zu diesem Behufe nochmals mit reinem Wasser ausgewaschen (*Flores Sulfuris loti s. Sulfur depuratum*). Zu diesem Ende werden die käuflichen Schwefelblumen zuerst mit einer geringen Menge Wassers zu einem gleichförmigen weichen Brei zerrieben, was man durch vorheriges Befeuchten des Schwefels mit Weingeist sehr erleichtern kann, sodann in einem grösseren Gefässe mit vielem ausgekochten und wieder abgelagertem Wasser, wozu man anfänglich etwas Aetzammoniak zusetzen kann, wiederholt ausgewaschen, dann in einem leinenen Spitzbeutel gesammelt, gut abtropfen gelassen, endlich ausgepresst, getrocknet und durch ein Sieb geschlagen. Der Zusatz von Aetzammoniak zum Waschwasser hat zum Zweck, einen etwaigen Gehalt an Schwefelarsenik zu entfernen.

§ 579. *Eigenschaften.* Der gereinigte Schwefel ist ein schön hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver; der in der Natur krystallisirt vorkommende, sowie auch derjenige, welchen man krystallisirt erhält, wenn eine Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff langsam verdunstet, oder wenn eine heisse Auflösung in Chlorschwefel langsam erkaltet wird, ist durchscheinend bis durchsichtig, und bildet längliche Octaëder mit rhombischer Basis; bis zu 111,5° erhitzt schmilzt der Schwefel zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit; wird die Erhitzung über 115° hinaus erhöht, so wird die Farbe dunkler und die Durchsichtigkeit nimmt ab, gleichzeitig erleiden auch andere physikalische Eigenschaften des Schwefels bemerkbare Modificationen, die specifische Wärme nimmt zu, und das specifische Gewicht ab. Lässt man den

Schwefel wieder erstarren, so bilden sich Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist. Diese Krystalle sind auch durchsichtig, aber braun und werden in sehr kurzer Zeit gelb und undurchsichtig. Dieses geschieht augenblicklich, wenn man sie schüttelt, stöst, oder mit einer scharfen Spitze ritzt. Sie sind, nachdem diese Farbenveränderung vor sich gegangen ist, in die erstere Modification übergegangen, und die Undurchsichtigkeit kommt daher, dass sie nur ein Aggregat von unendlich kleinen oktaëdrischen Krystallen bilden, zusammenliegend innerhalb der äussern prismatischen Form. Die durchsichtigen Krystalle haben ein spec. Gew. = 1,982; nachdem sie undurchsichtig geworden sind, hat sich dasselbe erhöht bis zu 2,0454. Wird der dunkelgelbe Schwefel noch weiter erhitzt, so erleidet er innerhalb 250 und 260° abermals eine neue Modification, er erscheint nur ganz dunkelbraun, fast schwarz und während er unter 250° ganz dünnflüssig war, wird er so zähe und dick, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass er herausfliesst. Ueber 260° wird er wieder dünnflüssig, behält aber seine dunkle Farbe und durchgeht beim langsamen Erkalten alle beschriebenen Zustände von Neuem. Wird er aber bei starker Erhitzung (z. B. 400°) in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser gegossen, damit er sehr rasch erkaltet, so erhält man nach dem Abgiessen des Wassers eine braune, weiche, zähe, elastische Masse, die ein wenig klebt, nach Belieben zusammengedrückt und geformt werden kann, und welche zu Abdrücken von erhöhten Gegenständen z. B. Medaillen, anwendbar ist, indem nach dem Erhärten die so gebildete Form zum Giessen von Gyps dienen kann. Nach einigen Tagen entstehen nämlich in diesem amorphen Schwefel gelbe Puncte, die sich schnell vergrössern und zuletzt ganz zusammenziehen. Die erhärtete undurchsichtige gelbe Masse ist ein krystallinisches Aggregat von octaëdrischem Schwefel. Diese so verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sind zuerst von *Frankenheim* studirt worden, auch hat derselbe Physiker vorgeschlagen, diese drei ungleichen Zustände mit unterscheidenden Symbolen zu bezeichnen, nämlich $S\alpha$ für den gelben oktaëdrisch krystallisirten Schwefel, $S\beta$ für den braunen prismatischen, und $S\gamma$ für den braunen weichen und zähen amorphen Schwefel.

Bei + 420° geräth der Schwefel ins Kochen und verwandelt sich hierbei in ein dunkelgelbes Gas, welches beim Zutritt der Luft sich entzündet und mit blauer Flamme zu schwefeliger Säure verbrennt.

Der Schwefel ist übrigens in Wasser unlöslich, nur wenig löslich in Alkohol und Aether, in grösserer Menge löslich in ätherischen und fetten Oelen*). Aus einer heiss bereiteten Lösung scheidet sich ein Theil des Schwefels beim Erkalten in derselben Krystallform aus, welche der natürlich vorkommende krystallisirte Schwefel zeigt. Kau-

*) Eine Verbindung anderer Art ist der sogenannte Schwefelbalsam (Balsamum Sulfuris), welchen man am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet. Man erhitzt Leinöl in einem irdenen oder eisernen Gefässe, welches von dem Oele nur bis zu dem achten Theile angefüllt sein darf, bis nahe zum Sieden (280°), entfernt hierauf das Gefäss vom Feuer, indem man es aus dem Ofen nimmt und auf einen heissen Ziegelstein setzt, und fügt nun unter fortwährendem Umrühren

stische fixe Alkalien lösen den Schwefel unter eigener Zersetzung auf, es wird ein unterschwefeligsaures Salz und ein in Wasser lösliches Schwefelmetall erzeugt. Aetzammoniak ist ohne Wirkung, ebenso Metallsalze.

§ 580. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Schwefel leicht an der Farbe und an dem Geruche, welchen es beim Verbrennen entwickelt. – Die Reinheit desselben wird erforscht:

a. durch Erhitzen in einem Porzellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft — es darf kein Rückstand verbleiben;

b. durch Schütteln mit destillirtem Wasser und Prüfen des Filtrats mit Lackmuspapier — es darf davon nicht geröthet werden;

c. durch Digeriren mit der 10fachen Menge einer Mischung aus 1 Th. Aetzammoniakflüssigkeit und 9 Th Wasser, Abfiltriren, Sättigen des Filtrats mit reiner Salzsäure — es darf weder eine Trübung noch sonst ein Niederschlag entstehen; eine gelbe Trübung würde Arsen verrathen.

§ 581. *Verbindungen des Schwefels.* Der Schwefel ist sowohl ein säuerungsfähiger als auch ein säuernder Körper. Die Verbindungen desselben mit Sauerstoff sind Säuren, in denen der Schwefel das gesäuerte Radical ist, doch nur eine von diesen Verbindungen kann unmittelbar durch Zusammenbringen der beiden einzelnen Bestandtheile dargestellt werden, nämlich die schwefelige Säure (§ 72), welche das Produkt der Verbrennung von Schwefel in atmosphärischer Luft oder Sauerstoff ist und auf 1 At. Schwefel 2 At. Sauerstoff enthält. Auf mehr oder weniger mittelbarem Wege kann die schwefelige Säure mehr Sauerstoff oder mehr Schwefel aufnehmen, woraus die niederen oder die höheren Oxydationsstufen entstehen, deren Zusammensetzungsverhältnisse einschliesslich der schwefeligen Säure den Formeln S^2O^2, SO^2, S^4O^5, S^3O^5, S^2O^5 und SO^3 entsprechen. *Berzelius* spricht in der neuesten (5te) Ausgabe seines Lehrbuches die Vermuthung aus, dass mehre von diesen scheinbar abnormen Verhältnissen in gewissen Beziehungen zu den verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels stehen dürften.

Die schwefelige Säure (SO^2) entsteht, wie schon erwähnt beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärische Luft; die geschwefelte schwefelige Säure oder die unterschwefelige Säure (S^2O^2) entsteht, wenn man die Auflösung eines schwefeligsauren Salzes mit Schwefel digerirt; die Unterschwefelsäure (S^2O^5) wird beim Zusammenbringen von schwefeliger Säure mit in Wasser vertheiltem, höchst fein gepulvertem Manganhyperoxyd gebildet; die geschwefelte Unterschwefelsäure von *Langlois* (S^3O^5) entsteht bei der Digestion von zweifach schwefeligsaurem Kali mit Schwefel bei Luftzutritt; die doppelt geschwefelte Unterschwefelsäure von *Fordos* und *Gelis* erzeugt sich beim Auflösen von Jod in einer Auflösung von unterschwefelig-

¼ vom Gewichte des Oeles wohl ausgetrocknete und noch warme Schwefelblumen hinzu. Die Verbindung geht leicht und schnell vor sich; man erhält eine braunschwarze, honigdicke Flüssigkeit (Corpus pro balsamis), welche eine Verbindung des veränderten Oeles mit Schwefel ist. — Würde man die Schwefelblumen nicht möglichst trocknen und warm anwenden, so könnte leicht durch die sich daraus entwickelnden Wasserdämpfe ein gefährliches Aufschäumen entstehen.

saurem Natron ($2\ NaOS^2O^2 + J^2 = NaJ^2 + NaOS^4O^5$); die Schwefelsäure ($SO^3$) endlich entsteht unter andern, wenn schwefeligsaure Salze der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden.

Gegen Wasserstoff und Kohlenstoff verhält sich der Schwefel als säuernder Körper, ebenso auch gegen mehre Metalle, deren Sauerstoffverbindungen ebenfalls Säuren sind, z. B. Arsen, Zinn, Antimon. Solche Verbindungen nennt man Sulfide (Sulfida), so Wasserstoffsulfid (Sulfidum hydricum), Kohlenstoffsulfid (Sulfidum carbonicum). Wenn das säuerungsfähige Radical mehre saure Schwefelverbindungen liefert, so werden sie in ähnlicher Weise, wie die entsprechenden sauren Sauerstoffverbindungen desselben Radicals unterschieden, z. B. antimoniges Sulfid (Sulfidum stibiosum), Antimonsulfid (Sulfidum stibicum). Die mit basischen Eigenschaften begabten Schwefelmetalle heissen Schwefelbasen (Sulfureta), die Verbindungen der sauren und der basischen Schwefelverbindungen bilden die Schwefelsalze (Sulfosalia) z. B. schwefelantimonsaures Schwefelnatrium oder Natriumsulfantimoniat (Sulfostibias natricus). Die weder sauren noch basischen Schwefelverbindungen werden ebenfalls Sulfureta genannt, der Name des Radicals aber als Hauptwort im Genitiv nachgesetzt; sind von einem Radicale mehre solche neutrale Schwefelungsstufen vorhanden, so werden sie durch Vorsetzung von Zahlwörtern, welche die Anzahl der mit 1 Atom von dem Radical verbundenen Schwefelatome angeben, bezeichnet, z. B. Trisulfuretum Kalii.

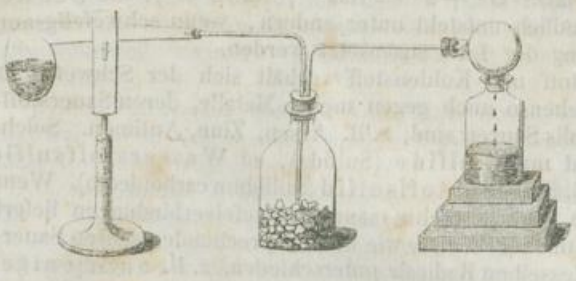
Von Schwefelmetallen sind nur diejenigen in Wasser löslich, welche ein Alkalimetall zur Grundlage enthalten. Man erkennt ihre Gegenwart in Flüssigkeiten theils durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich beim Zusatz einer Säure daraus entwickelt, theils an dem schwarzen Niederschlage, welcher eine ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung darin hervorbringt. In Wasser unlösliche Schwefelmetalle werden auf trocknem Wege daran erkannt, dass sie beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen und etwas schräg gehaltenen Glasröhre schwefeligsaures Gas entwickeln; auf nassem Wege durch Behandlung mit Salpetersäure, wobei Schwefelsäure entsteht, welche mittelst Barytlösung in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit erkannt wird.

SULFUR CHLORATUM.

$SCl = 422{,}491.$

Synonyme. Chlorum hypersulfuratum, Hypochloretum Sulfuris. *Souschlorure de Soufre.* Chlorschwefel im Maximo des Schwefelgehalts, Unterchlorschwefel, Schwefelüberchlorür.

§ 582. *Bereitung und Eigenschaften.* Der Chlorschwefel ist in letzterer Zeit in arzneilicher Anwendung genommen worden. Man stellt es zu diesem Behufe hinreichend rein dar, mittelst des in der umstehenden Figur dargestellten Apparats. *A* enthält die chlorentwickelnde Mischung, *B* ist ein bis zu $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Raums mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stücken von der Grösse einer Nuss gefüllte Flasche zur Austrocknung des Chlorgases bestimmt, *C* ist eine doppelttubulirte



Glaskugel, worin man eine beliebige Menge, etwa vier Unzen, gereinigten Schwefel geschüttet, durch Erwärmen geschmolzen, und durch Umschwenken bis zum Erkalten über die Wandungen herum verbreitet hat, *D* ist die zur Aufnahme des herabfliessenden Chlorschwefels bestimmte Flasche, und befindet sich in einem Gefässe mit kaltem Wasser, *a* und *b* sind die Verbindungsröhren, die Korke *d* und *c* sind mit Wachs getränkt. Der Vorgang selbst erfordert keine weitere Erläuterung. So wie die Kugel *C* leer erscheint, ist die Operation vollendet, man giesst den flüssigen Chlorschwefel in ein passendes Gefäss mit gut schliessendem eingeriebenen Glasstöpsel, und bewahrt ihn an einem dunkeln Orte auf.

Das Präparat stellt eine gelblichrothe Flüssigkeit von höchst durchdringendem unangenehmen Geruch dar, mehr als anderthalbmal so schwer als Wasser, womit es sich allmälig in Chlorwasserstoff, schwefelige Säure, Schwefelsäure und Schwefel zerlegt, besteht nahe aus gleichen Theilen Schwefel und Chlor (S Cl), ist aber fähig, noch einmal so viel Chlor aufzunehmen, löst auch Schwefel und Selen und ebenso wasserleere Schwefelsäure auf.

SULFUR IODATUM.

SI = 990,315.

Synonyme. Jodum sulfuratum, Jodetum s. Joduretum Sulfuris. *Jodure de Soufre, Sulfure d'Jode.* Jodschwefel.

§ 583. *Bereitung und Eigenschaften.* Der Jodschwefel ist eine sehr lose Verbindung, welche man bereitet, indem man ein Gemeng aus 4 Theilen Jod und 1 Theil gereinigtem Schwefel in einem Medicinglase im Sandbade allmälig bis zum Schmelzen erhitzt, dann erkalten lässt, hierauf das Glas zerschlägt und das Product in einem Gefässe mit Glasstöpsel gut aufbewahrt. — Es bildet eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse, aus 80 Jod und 20 Schwefel bestehend; Wasser nimmt daraus etwas Jod, Weingeist zersetzt es vollständig in sich auflösendes Jod und zurückbleibenden Schwefel, auch durch Wärme ist es leicht in seine Bestandtheile trennbar; überhaupt ist es eine sehr lose Verbindung. Es riecht nach Jod und bringt, auf die Haut gebracht, ähnliche Flecken hervor.

SULFUR PRAECIPITATUM.

Synonyme. Lac Sulfuris, Magisterium Sulfuris. *Soufre précipité. Magistère de Soufre.* Präcipitirter Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelniederschlag.

§ 584. *Bereitung.* Man übergiesst in einem passenden eisernen Kessel 5 Theile gebrannten Kalk mit so viel Wasser, als erforderlich ist, um denselben zum Brei zu löschen, den gebildeten Kalkbrei verdünnt man hierauf mit 50 Th. Wasser, erhitzt die Mischung bis zum Sieden und fügt nun unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so viel gepulverten Schwefel zu, als davon aufgelöst wird. Man wird ungefähr, je nach der Güte des Kalks, 8—10 Theile bedürfen. Man leert den Kessel in einen grossen Schwefelsäureballon aus, lässt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, übergiesst den Rückstand von Neuem mit Wasser, lässt abermals ablagern, zieht wiederum ab und wiederholt dieses Aussüssen noch einige Male. Die klaren Lösungen werden in einem passenden irdenen oder hölzernen Präcipitirgefässe zusammengegossen und verdünnte eisenfreie Salzsäure unter fortdauerndem Umrühren in einem dünnen Strahl zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt erscheint, aber dann nicht weiter. Sollte man jedoch soviel Salzsäure zugesetzt haben, dass alle gelbe Farbe verschwunden wäre und die Flüssigkeit nur noch milchigtrübe erschiene, so muss etwas Schwefelcalciumlösung zugesetzt werden, daher es gut ist, von Anfang her etwas davon zu diesem etwanigen Behufe bei Seite zu stellen. Man lässt absetzen, zieht die Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, sammelt den Niederschlag in einen Spitzbeutel, lässt gut abtropfen, übergiesst ihn von Neuem mit reinem Wasser u. s. w., bis das Abfliessende beim Verdunsten auf Platinblech keinen merklichen Rückstand hinterlässt. Man trocknet endlich den Niederschlag in irdenen unglasirten Schüsseln im Trockenofen vollends aus. — Der chemische Vorgang bei diesen beiden Operationen, der Lösung und Fällung des Schwefels, lässt sich am besten durch nachstehendes Schema versinnlichen:

a. $3\,CaO + 12\,S = CaOS^2O^2 + 2\,CaS^5$

b. $2\,CaS^5 + Cl^2H^2 = CaCl^2 + CaSH^2S + 8\,S$

d. h. es entstehen zuerst aus 3 MG. Kalk und 12 MG. Schwefel: 1 MG. unterschwefeligsaurer Kalk und 2 MG. Fünffachschwefelcalcium, dann aus diesem letztern und 1 MG. Chlorwasserstoff: 1 MG. Chlorcalcium, 1 MG. wasserstoffschwefeliges Schwefelcalcium und 8 MG. Schwefel, welche in Gestalt von Schwefelmilch niederfallen, während die übrigen Producte sämmtlich gelöst bleiben. Man erhält sonach nur $\frac{2}{3}$ vom angewandten Schwefel wieder oder noch etwas weniger, weil es, wie gesagt, gut ist, nicht alles Schwefelcalcium zu zerlegen, um alles im rohen Schwefel und auch in der Salzsäure vorhandene Arsenik aufgelöst zu erhalten.

Wenn man genöthigt ist, zum Auswaschen sich eines sehr kalkreichen Brunnenwassers zu bedienen, so muss man dasselbe vor der Anwendung aufkochen und absetzen lassen, oder, wie *Mohr* angiebt, man übergiesst den feuchten Niederschlag, nachdem alle alkalische Reaction verschwunden ist, mit Wasser, welches mit Salzsäure bis zur

merklich sauren Reaction versetzt worden ist, digerirt ihn damit eine Zeitlang, und wäscht so lange mit reinem Wasser aus, bis Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Hierdurch wird aller Kalk und auch das etwa vorhandene aus dem Wasser oder aus der Salzsäure abstammende Eisen entfernt. — Bemerken wollen wir übrigens noch, dass der unterschwefeligsaure Kalk, welcher bei obigem Processe sich anfänglich bildet, während des Kochens zum grössten Theile in schwefeligsaurem Kalk, welcher als sehr schwer löslich zu Boden fällt, und in Schwefel zerlegt wird.

b. Gleiche Theile trockne feingepulverte rohe Pottasche bester Qualität und gepulverter Stangenschwefel werden mit einander vermengt und in einem Gefässe von Gusseisen bei mässigem Feuer erhitzt, bis die Mischung ruhig fliesst, worauf man sie in einer eisernen Schaale ausgiesst und gut bedeckt erkalten lässt. Die erkaltete Masse besteht aus schwefelsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium, nämlich:

Kohlensaures Kali	Schwefel	Kohlensäure	Schwefelsaures Kali	Fünffach Schwefelkalium
$4\ KOCO^2$	$+\ 16\ S$	$=\ 4\ CO^2$	$+\ KOSO^3$	$+\ 3\ KS^5$,

und enthält ausserdem noch die fremden Einmengungen der rohen Pottasche. Sie wird in Stücken zerschlagen, in einem eisernen Kessel mit der 20fachen Menge Wassers übergossen, aufgelöst, absetzen gelassen und mit der Auflösung wie im Vorhergehenden verfahren, nur dass man sich hier zur Ausfällung der verdünnten Schwefelsäure bedienen kann.

§ 585. *Eigenschaften.* Der präcipitirte Schwefel ist ein zartes, blassgelblich weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, welches sich von den ausgewaschenen Schwefelblumen, ausser durch die feinere Zertheilung, noch durch einen geringeren Rückhalt von Schwefelwasserstoff, welcher sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt (*H. Rose*), unterscheidet, aber in allen übrigen physischen und chemischen Eigenschaften damit übereinstimmt. — Die Erkennungs- und Prüfungsmittel sind dieselben.

VERATRIUM.

$C^{64}H^{45}N^2O^6 = 3644,4$

Synonyme. Veratrinum s. Veratrina. *Veratrine.* Veratrin.

§ 586. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Veratrin gehört zur Klasse der organischen Alkalien, findet sich in den Saamen von Veratrum Sabadilla und in den Wurzeln von Veratrum album, und kann im Wesentlichen nach folgendem Verfahren daraus abgeschieden werden: die zerkleinerten Substanzen werden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist zu wiederholten Malen ausgezogen, der Weingeist dann abdestillirt, der saure wässrige Rückstand mit Thierkohle digerirt, filtrirt, mit gebrannter Magnesia gekocht, erkalten gelassen und der Niederschlag mit Weingeist erschöpft. Der geistige Auszug wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Weingeist verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, die Lösung abermals mit Thierkohle digerirt, filtrirt und durch Aetzammoniak das Veratrin aus diesem Filtrate niedergeschlagen, bei gelinder Wärme getrocknet

und endlich mit Vorsicht fein zerrieben. — Das also gewonnene Veratrin ist ein weisses, in der Wärme zu einer harzähnlichen Masse zusammenfliessendes Pulver, schmeckt scharf, brennend, aber nicht bitter, ohne Geruch, aber sein Staub erregt in der Nase heftiges Niesen, welches leicht gefährlich werden kann; auch bewirkt es innerlich genommen in sehr kleiner Gabe schreckliches Erbrechen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, von kochendem bedarf es gegen 1000 Th. zur Auflösung; leichter auflöslich ist es in Weingeist, etwas weniger in Aether. Von concentrirter Salpetersäure wird es roth, dann gelb, von Schwefelsäure erst gelb, dann blutroth, zuletzt schön violett gefärbt. Verdünnte Säuren werden durch Veratrin vollständig neutralisirt, und es erzeugt damit zum Theile krystallisirbare Salze, welche noch giftiger wirken, als das säurefreie Veratrin. — Man hat in letzterer Zeit angefangen, das Veratrin als Arzneimittel anzuwenden, doch kommt es im Handel sehr häufig mit fremden Substanzen verfälscht oder verunreinigt vor, und es ist daher unerlässlich, es vor der Anwendung einer prüfenden Untersuchung zu unterwerfen.

§ 587. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Veratrin an den eben beschriebenen Erscheinungen, welche es mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure darbietet. — Die Reinheit bedingt:

a. eine vollständige Verbrennung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. eine unmerkliche Verminderung des Gewichtes, wenn genau 10 Grane davon auf einem gewogenen Filter mit ungefähr dem Hundertfachen Wasser übergossen werden, das Filter dann nebst Inhalt nach dem Abflusse des Wassers getrocknet und von Neuem gewogen wird;

c. eine vollständige Auflöslichkeit in 50 bis 60 Theilen Weingeist und Nichtgefälltwerden dieser Auflösung durch Platinsolution.

ZINCUM.

Zn = 403,23.

Synonyme. Stannum indicum. *Zinc.* Spiauter, Zink.

§ 588. *Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften.* Das Zink gehört zur Abtheilung der basischen, leicht oxydablen Schwermetalle; es wird im Mineralreiche nicht gediegen, sondern immer nur vererzt, entweder durch Sauerstoff oder durch Schwefel (Blende), vorgefunden. Das oxydirte Zinkerz ist Zinkoxyd, entweder mit Kohlensäure allein (Zinkspath), oder mit Kohlensäure und Wasser (Zinkblüthe) oder mit Kieselsäure (Kieselzinkerz, Zinkglaserz) verbunden und wird auch mit dem gemeinsamen Namen Galmei (Lapis calaminaris) bezeichnet. — Behufs der Gewinnung des Zinks werden diese Erze, welche fast immer mit einander gemengt vorkommen, geröstet, um den Schwefel, das Wasser und die Kohlensäure auszutreiben und dann mit Kohlenpulver gemengt der Destillation aus thönernen Gefässen unterworfen.

Das Zinkmetall besitzt eine bläulich-weisse Farbe, blätterigen Bruch, starken Glanz, läuft an der Luft weisslich an, ist im Mittel siebenmal schwerer als Wasser, spröde, lässt sich aber innerhalb 100—150° häm-

mern, walzen und strecken, schmilzt bei ungefähr 412° C., verdampft bei stärkerer Hitze, entzündet sich bei 500° und verbrennt mit blendend-bläulich-weisser Flamme zu Oxyd (Lana philosophica). In reinem Wasser bleibt das Zink unverändert, in lufthaltigem wird es oberflächlich oxydirt, und auch in geringer Menge aufgelöst, wenn das Wasser gleichzeitig Kohlensäure und salinische Substanzen, als Kochsalz, Ammoniaksalze, Glaubersalz, Salpeter enthält. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure lösen das Zink rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas, verdünnte Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydulgas (Lustgas) auf. Auch die Pflanzensäuren, selbst die schwächsten, lösen das Zink bei gleichzeitiger Berührung mit der Luft auf, nicht minder die kaustischen Alkalien.

Sehr viele Metalle, z. B. Blei, Zinn, Antimon, Arsen, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin werden aus ihren Auflösungen in Säuren oder aus ihren Verbindungen mit Haloiden durch Zink metallisch abgeschieden, während das Zink in die Auflösung übergeht.

Wegen dieser Leichtauflöslichkeit und weil das Zink sich gegen den Organismus als ein besonders giftiges Metall verhält, ist es zu Geschirren, worin Speisen oder Getränke bereitet oder aufbewahrt werden sollen, unanwendbar. Die Erfahrung, dass geringe Mengen von Zink grosse Flächen anderer Metalle, als Zinn, Kupfer, Stahl, womit es sich in Berührung befindet, gegen Oxydation und folglich auch gegen das Auflösen schützen, hat zu dem Vorschlage Veranlassung gegeben, von dieser schützenden Eigenschaft des Zinks auch bei Kochgeschirren Gebrauch zu machen, indem man einen Zinkstreifen daran löthet. Man erreicht hierdurch allerdings den Zweck, dass die Speisen, selbst saure, kein Kupfer aufnehmen, dafür wird aber Zink aufgelöst, und somit ist nur ein Gift durch das andere verdrängt.

§. 589. *Erkennung.* Man erkennt das metallische Zink leicht an dem äussern Ansehen, der Sprödigkeit und dem Verhalten vor dem Löthrohre: es schmilzt leicht, raucht, verbrennt in der äussern Flamme mit bläulich-weissem Lichte, und überzieht die Kohle nahe um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher in der Hitze hellgelb, nach dem Erkalten weiss erscheint. — Das in Handel kommende Zink ist nicht chemisch-rein, sondern enthält immer grössere oder geringere Mengen fremder Metalle, als Cadmium, Eisen, Kupfer, zuweilen wohl auch Arsen*); da jedoch das Zink im regulinischen Zustande ohne medicinische

*) Auf die Verunreinigung des Zinks mit Arsen, welche übrigens, was das schlesische Zink anlangt, zu den seltneren gehört, hat man besonders in dem Falle Rücksicht zu nehmen, wo man sich des Zinks zur Entwickelung von Wasserstoffgas, Behufs der *Marsh*'schen Prüfung auf Arsenik, bedienen will. Ueberhaupt ist es bei dieser Prüfung auf Arsenik, immer gerathen, einen vorläufigen Versuch mit der Säure und dem Zinke, welche man anwenden will, anzustellen, indem man das durch Aufeinanderwirkung beider sich entwickelnde Wasserstoffgas durch die an einem Punkte bis zum Glühen erhitzte Glasröhre strömen lässt. Bleibt die Röhre unbefleckt, so sind beide Reagentien rein. — Vom Arsen befreit man das Zink am besten auf die Weise, dass man es granulirt, mit ⅓ Salpeter mengt und das Gemenge allmälig und behutsam in einen glühenden hessischen Tiegel einträgt. Das Arsen verbrennt zu arsensaurem Kali und gleichzeitig auch ein Theil des Zinks, während der übrige Theil arsenikfrei unter der alkalischen Schlacke zusammenfliesst und ausgegossen werden kann. Am besten giesst man ihn in Stangen, dem Höllenstein ähnlich.

Anwendung ist, und die daraus gefertigten Präparate an und für sich der Prüfung unterliegen, so kann die Prüfung des Zinkmetalles auf seine Reinheit in pharmakologischer Beziehung kein Gegenstand chemisch-polizeilicher Untersuchung sein.

§ 590. *Zinkverbindungen.* Das Zink giebt mit Sauerstoff drei Verbindungen, nämlich ein basisches Oxyd und zwei neutrale, nämlich ein Suboxyd und ein Hyperoxyd. Als Suboxyd gilt das graue Häutchen, welches das metallische Zink beim Liegen an der Luft bekommt und welches sich beim Schmelzen des Zinks auf der Oberfläche bildet. Das Hyperoxyd wird mittelst Wasserstoffhyperoxyds gebildet. Das basische Oxyd, vorzugsweise Zinkoxyd schlechtweg genannt, bildet in Verbindung mit den Sauerstoffsäuren die Zinksauerstoffsalze. In Verbindung mit den Haloiden liefert das Zink die Zinkhaloidsalze. Die Zinksalze (Sales zincici) sind in Wasser entweder löslich oder unlöslich. Die ersteren reagiren sauer, haben einen unangenehmen, zusammenziehenden Metallgeschmack, wirken brechenergend, in grösseren Dosen giftig. Die Auflösung wird durch alle Salze, deren Säure mit dem Zinkoxyd, oder deren Haloid mit dem Zink eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, zersetzt, nämlich durch kohlensaure, phosphorsaure, borsaure, oxalsaure und arsensaure Alkalien, ebenso durch Kaliumeisencyanür (Kali borussicum). Die Niederschläge sind weiss und mit Ausnahme des letzteren, in freier Säure und Aetzalkalien löslich. Schwefelwasserstoff bringt in Zinkauflösungen, welche keinen bedeutenden Ueberschuss an Säure enthalten, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink hervor, ebenso auch Schwefelalkalien (Schwefelleber), diese jedoch in allen Fällen. Der Niederschlag ist in Alkali unlöslich, wird aber durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Blausäure schlägt aus Auflösungen von Zinkoxyd in schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, oder auch aus Mischungen von mineralsauren Zinksalzen und essigsaurem Kali, Cyanzink (blausaures Zink) nieder.

Zur sichern und unzweideutigen Erkennung der Zinkverbindungen dient aber unter allen Reactionen auf nassem Wege ganz besonders deren Auflöslichkeit in Aetzalkalien und das Verhalten von Schwefelwasserstoff zu solcher alkalischer Auflösung. Man versetzt die Flüssigkeit oder, wenn der auf Zink zu prüfende Körper fest ist, die Auflösung desselben in Wasser oder Salzsäure mit soviel Aetzkaliflüssigkeit, bis das Gemisch stark alkalisch reagirt, schüttelt das Ganze tüchtig untereinander, sondert das Unlösliche, wenn solches vorhanden, wie dies in allen Fällen stattfinden wird, wo die Flüssigkeit durch Kali fällbare und in einem Uebermaasse desselben nicht lösliche Substanzen enthält, durch Abfiltriren, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas in das alkalische Filtrat. Ein unter diesen Umständen entstehender weisser Niederschlag kann nur durch Zink verursacht sein. Ist aber der Niederschlag schwarz, so deutet diess darauf hin, dass die untersuchte Flüssigkeit bleihaltig war, und man muss sie in solchem Falle vor der Behandlung mit Aetzkalilauge durch Schwefelwasserstoffgas in Uebermaas fällen, weil sonst der Bleigehalt die Prüfung auf Zink unsicher macht.

ZINCUM CHLORATUM.

$ZnCl^2 = 845,88.$

Synonyme. Zincum muriaticum Ph.; Chloretum s. Chloruretum zincicum s. Zinci, Zincum hydrochloricum s salitum, Murias s. Hydrochloras zincicus, Butyrum Zinci. *Chlorure de Zinc.* Chlorzink.

§ 591. *Bereitung und Eigenschaften.* Man giesst in ein irdenes Gefäss eine beliebige Menge concentrirte schwefelsäurefreie Salzäure, und stellt eine Zinkplatte hinein, so dass diese noch ein Ende aus der Flüssigkeit ragt Man lässt Säure und Metall 36 Stunden hindurch auf einander einwirken, nimmt dann das rückständige Zink (es ist nothwendig, dass stets mehr Zink vorhanden sei, als die Säure zu lösen vermag) heraus, spült es mit Wasser ab und filtrirt die Lösung. Zu dem Filtrate setzt man hierauf auf jedes Pfund vom gelösten Zink 1 Unze concentrirte Salpetersäure zu und lässt die Mischung im heissen Sandbade in einer Porzellanschaale so weit verdunsten, bis ein herausgenommener Tropfen, auf Porzellan gebracht, fest erstarrt. Man lässt unter Umrühren erkalten, und nimmt dann die kalte Masse mit der zehnfachen Menge reinen Wassers auf. Hierbei scheidet sich basisches Chlorzink und gleichzeitig auch Eisen- und Manganoxyd ab, welche in der ursprüngl.chen Lösung als Oxydul vorhanden waren, durch die Salpetersäure aber oxydirt worden sind. Das basische Chlorzink rührt daher, dass während des Verdunstens etwas Salzsäure entweicht; seine Gegenwart bewirkt aber die Ausscheidung der eben genannten fremden Metalloxyde. — Die Auflösung wird abermals filtrirt und endlich von Neuem soweit verdunstet, bis etwas davon auf kaltem Porcellan zu einer festen Masse erstarrt, worauf man die Schaale vom Feuer entfernt, zum bröcklichen Pulver zerrührt und noch heiss in Gläsern füllt.

Das also gewonnene Chlorzink ist eine reinweisse Salzmasse, welche an der Luft schnell zerfliesst, daher in dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Es enthält in 100 Theilen 47,64 Zink und 52,36 Chlor, ist in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht löslich, hierbei scheidet sich jedoch immer etwas basisches Chlorzink (Zinkoxyd mit einem Rückhalt von Chlorzink) in weissen Flocken ab. Eine Auflösung von Chlorzink in 6 Theilen einer Mischung aus 2 Aether und 1 Weingeist ist unter dem Namen Aether zincinatus als Heilmittel angewandt worden. Die wässerige Lösung ist farblos, reagirt sauer, schmeckt stark zusammenziehend, ätzend und erleidet alle den salzsauren Salzen (§ 47) und den Zinksalzen (§ 589) im Allgemeinen eigenthümlichen Zerlegungen.

§ 592. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salzsaure Zink vor dem Löthrohre auf der Kohle. Es schmilzt, verdampft in weissen Dämpfen und hinterlässt auf der Kohle einen geringen citrongelben Beschlag, welcher nach dem Erkalten mehr oder weniger rein-weiss erscheint — Seine Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit und in Aetzkalilauge und an der rein-weissen Trübung beim Vermischen dieser letztern alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser.

ZINCUM CYANATUM.

$ZnCy^2 = 730,51.$

Synonyme. Zincum hydrocyanicum (s. borussicum s. zooticum) sine *ferro*, Cyanetum s. Cyanuretum Zinci s. zincicum, Zincum cyanogenatum (Prussias s. Hydrocyanas s. Cyanhydras zincicus). *Prussiate* ou *Cyanure de Zinc.* Cyanzink, Blaustoffzink.

§ 593. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 6 Th. krystallisirtes essigsaures Zinkoxyd in 60 Theilen Wasser auf, oder man löst 2 Theile reines Zinkoxyd in der erforderlichen Menge concentrirten Essigs (wovon man ungefähr 11 Theile bedürfen wird) und versetzt die Auflösung mit soviel Wasser, als erforderlich ist, damit das Ganze 60 Theile betrage. Man filtrirt die Lösung und leitet nun in dieselbe unter öfterem Umrühren das aus 8 Th. krystallisirtem Kalium-Eisencyanür mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure (wie in § 28 angegeben) sich entwickelnde Cyanwasserstoffgas. Das essigsaure Zinkoxyd wird zersetzt, es wird Wasser erzeugt, Essigsäure abgeschieden und Cyanzink scheidet sich als ein weisses Pulver ab, nämlich:

Essigsaures Zinkoxyd.		Cyanwasserstoffsäure.		Essigsäure.		Cyanzink.	
$ZnO\,\bar{A}$ + aq.	+	H^2Cy^2	=	$H^2O + \bar{A}$	+	$ZnCy^2$	+ aq.

Die mineralsauren Zinkoxydsalze werden durch Blausäure nicht zerlegt. — Der Niederschlag wird gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet; er wird etwas mehr als die Hälfte vom angewandten Zinksalz betragen. Es ist ein weisses, in Wasser, Weingeist und Pflanzensäuren unlösliches Pulver aus Zink und Cyan $= ZnCy^2$ bestehend. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Blausäure aufgelöst; mit Cyankalium (§ 29) bildet es eine leicht lösliche, krystallisirbare Verbindung (Cyanetum zincico-kalicum), ebenso mit Aetzammoniak. Die erwähnte Bildungs- und Zersetzungsweise des Cyanzinks hat zu der falschen Bezeichnung blausaures Zinkoxyd (Zincum hydrocyanicum) Veranlassung gegeben.

§ 594. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Cyanzink an der, von der durch den Geruch wahrnembaren Blausäureentwickelung begleiteten, Auflöslichkeit in Salzsäure zu einer Flüssigkeit, welche, nachdem sie mit kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuss versetzt worden, durch nachherigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser rein-weiss gefällt wird. — Die Reinheit ergiebt sich aus diesem Verhalten, so wie ferner aus dem Nichtgefälltwerden der ammoniakalischen Auflösung durch phosphorsaures Natron.

ZINCUM FERROSO-CYANATUM.

Synonyme. Zincum hydrocyanicum Aut., Zincum ferroso-hydrocyanicum s. c. Ferro, Ferrocyanetum kalico-zincicum. *Prussiate* ou *Cyanure de Zinc ferrugineux*, *Ferro-cyanure* (*de Potassium et*) *de Zinc.* Zink-Eisencyanür, blausaures Eisen-Zink.

§ 595. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses Präparat, welches von medicinischen und pharmaceutischen Schriftstellern häufig mit dem vorhergehenden verwechselt wird, wird gewonnen durch Fällung eines aufgelösten Zinksalzes mit einer Auflösung von Kaliumeisen-

cyanür (Kali borussicum); bei Anwendung von krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyd wendet man nahe genau gleiche Theile von beiden Salzen an. Der entstehende Niederschlag ist eine Tripelverbindung aus Kaliumeisencyanür, Zinkeisencyanür und Wasser $= (2KCy^2 + FeCy^2) + 3(2ZnCy^2 + FeCy^2) + 12H^2O$, woraus hervorgeht, dass die obige Benennung immer noch mangelhaft ist, da darin des Kaliums keine Erwähnung geschieht. Da indess das reine (kalifreie) Zinkeisencyanür (Cyanetum ferroso-zincicum), welches man durch Fällung eines Zinksalzes mit Wasserstoffeisencyanür (Cyanetum ferroso-hydricum) erhält, zur Zeit als Heilmittel weder angewandt, noch auch in Vorschlag gebracht worden ist, so reicht wohl das Beiwort ferrosum hin, um das mittelst Kaliumeisencyanürs erhaltene Präparat von dem mit Anwendung von Blausäure bereiteten zu unterscheiden. Es dürfte indess kaum zweifelhaft sein, dass zwischen diesen beiden chemisch so verschiedenen Präparaten auch in pharmakodynamischer Beziehung eine bedeutende Verschiedenheit obwaltet, welche eine genauere Sonderung als bisher erheischt. — Das in Rede stehende Präparat ist ein lockeres, weisses Pulver, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich, schwierig löslich in erhitzter Salzsäure unter Entwickelung von Blausäure.

§ 596. *Erkennung* Man erkennt das eisen- und kalihaltige Cyanzink rücksichtlich seines Zinkgehaltes durch Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre (§ 588), rücksichtlich seines Kali- und Eisengehaltes durch Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe: man erhält einen Rückstand, welcher befeuchtetes Curcumepapier bräunt, und mit Salzsäure eine eisenhaltige Flüssigkeit giebt. Der Cyangehalt wird erkannt an der Blausäureentwickelung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. — Die Reinheit ergiebt sich aus der Unlöslichkeit in verdünnten Salzsäure.

ZINCUM IODATUM.

$ZnJ^2 = 1981,526.$

Synonyme. Jodetum s. Joduretum zincicum, Zincum hydrojodicum s. jodhydricum. *Jodure* ou *Hydriodate de Zinc.* Jodzink, jodwasserstoffsaures Zink.

§ 597. *Gewinnung und Eigenschaften.* 2 Theile Jod, 1 Th. gekörntes Zink und 4 Th. Wasser werden in einem Porcellangefässe unter öfterem Umrühren mit einem Stab aus Glas, Porcellan oder Zink warm digerirt, bis alle Jodfarbe verschwunden, das Ganze hierauf noch 24 Stunden in wechselseitiger Berührung gelassen, filtrirt, und das Filtrat bei raschem Feuer so weit verdunstet, bis etwas davon auf kaltes Porcellan gebracht, sogleich erstarrt. — Das also gewonnene Jodzink bildet eine weisse, an der Luft schnell zerfliessende Salzmasse, welche sich in Wasser und Weingeist zu einer weisslichtrüben Flüssigkeit von höchst unangenehmem styptischen Geschmack löst.

§ 598. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Jodzink an seinem Verhalten beim Uebergiessen einer sehr kleinen Menge desselben mit einigen Tropfen Salpetersäure im Porzellantiegel und Erhitzen über der Weingeistlampe bis zum Glühen — es entweichen violette Joddämpfe und es bleibt endlich gelbes

Zinkoxyd zurück, dessen Farbe beim Erkalten verschwindet. — Die Reinheit ergiebt sich aus der vollständigen Löslichkeit in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit und der rein-weissen Trübung dieser Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser.

ZINCUM OXYDATUM.

$ZnO = 503.23.$

Synonyme. Zincum oxydatum album Ph. Bor., Oxydum Zinci s. zincicum, Flores Zinci. *Oxyde de Zinc.* Zinkoxyd.

§ 599. *Bereitung. a. Auf trocknem Wege.* Man füllt einen kegelförmig gestalteten Tiegel, dessen Mündung in einen etwa 4 Zoll langen Hals von 2—3 Zoll Weite ausläuft, $\frac{1}{3}$ voll mit Zink und dann $\frac{1}{3}$ voll mit nussgrossen Stückchen von Holzkohlen, setzt den Tiegel in einen gut ziehenden Windofen, auf einen Ziegelstein und zwar so, dass der Hals des Tiegels aus dem Ofen hervorragt. Ueber den Ofen selbst deckt man eine irdene Platte, welche in der Mitte so durchbohrt ist, dass der Hals des Tiegels hindurchgeht, ohne erheblichen Zwischenraum zu lassen; die Platte selbst ruht an zwei entgegengesetzten Enden auf dem Rande des Ofens, die beiden anderen Seiten lassen einen freien Zwischenraum von einigen Zollen, wodurch Kohlen in den Ofen nachgeschüttet werden können, und auch Luftzug stattfinden kann. Ueber die Mündung des Tiegels wird ein konisches unglasurtes irdenes Gefäss gestürzt, welches mit der Mündung auf der Platte so gesetzt wird, dass Luft von aussen einströmen kann. Dieses Gefäss kann $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss hoch sein und hat oben eine etwa 1 Zoll weite Oeffnung. Das Zink wird nun soweit erhitzt, dass es verdampft und durch die Mündung des Tiegels in den oberen Kegel ausströmt, wo es sich entzündet und zu Oxyd verbrennt, welches sich darin condensirt.

b. Auf nassem Wege. Man bereitet sich nach der in § 590 beschriebenen Weise eine eisen- und manganfreie Auflösung von Chlorzink in 10 Theilen Wasser und giesst dieselbe in einen dünnen Strahl unter fortdauerndem starken Umrühren mit einem hölzernen Stabe in eine siedend heisse Lösung von kohlensaurem Natron in 10 Theilen Wasser bis die alkalische Reaction fast, aber nicht vollständig verschwunden ist (auf 1 Theil aufgelöstes metallisches Zink sind $4\frac{1}{2}$ Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinreichend). Unter Entweichen von Kohlensäure; daher man auch ein geräumiges Gefäss anwenden muss, fällt eine der weissen Magnesia ähnlich zusammsngesetzte Verbindung aus Zinkoxydhydrat und basisch-kohlensaurem Zinkoxyd nieder. Man lässt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, sammelt den Niederschlag in einem Spitzbeutel von gebleichter Leinwand, lässt gut abtropfen, bringt dann den Inhalt des Beutels in Spahnsieben, lässt trocken werden, zerreibt zu feinem Pulver, süsst dieses wiederholt mit reinem Wasser aus, bis das abfliessende Wasser Silberlösung nicht mehr trübt, trocknet von Neuem und glüht endlich in unglasirten irdenen Töpfen. Man erhält nahe soviel Zinkoxyd als metallisches Zink sich aufgelöst hatte.

Anstatt der Chlorzinklösung kann auch eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd angewandt werden, nur muss ebenfalls Sorge ge-

tragen werden, dieselbe vollständig frei von fremden Metallen darzustellen. — Befindet man sich im Besitz eines silbernen Kessels, so wird die Fällung sehr erleichtert, wenn man die Zinklösung in die kochende alkalische Lösung einträgt, wodurch der Niederschlag compacter wird, einen geringeren Raum einnimmt und das Aussüssen besser von Statten geht. Man kann auch einen zinnernen Kessel anwenden, doch muss man in solchem Falle erst das Wasser zum Sieden bringen, sodann das Alkali eintragen und endlich die Zinklösung zugiessen. In allen Fällen ist es aber nothwendig, dass das Alkali ein wenig vorwaltend bleibe, damit kein basisches Salz sich erzeuge.

§ 600. *Eigenschaften.* Das reine Zinkoxyd ist ein zartes, lockeres, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich beim Erhitzen citrongelb färbt, nach dem Erkalten aber wieder weiss wird; zuweilen behält das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd nach dem Glühen einen Stich ins Gelbe, ohne darum verunreinigt zu sein. Es besteht aus 80,13 Metall und 19,87 Sauerstoff, ist feuerbeständig, nicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aetzalkalien und Säuren, zieht an der Luft etwas Kohlensäure an.

§ 601. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Zinkoxyd am leichtesten an seinem Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle. Für sich erhitzt, schmilzt es nicht, leuchtet stark beim Glühen, wird gelb, nach dem Erkalten wieder weiss, und setzt im Reductionsfeuer rund umher auf der Kohle einen weissen Anflug ab. Mit Kobaltsolution befeuchtet und dann erhitzt, giebt es eine schöne grüne Farbe. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch eine der obigen Beschreibung entsprechende äussere Beschaffenheit;

b. dadurch, dass es von Borax beim Erhitzen in der äusseren Flamme auf dem Oehre eines Platindrathes zu einem farblosen Glase aufgelöst wird — eine violette Färbung verräth Mangangehalt;

c. durch vollständige Auflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure ohne alles Aufbrausen — das Gegentheil würde in letzterem Falle Kohlensäure verrathen; um nicht durch die aus dem porösen Pulver entweichende Luft getäuscht zu werden, muss man jedoch diese Prüfung so anstellen, dass man das Oxyd mit Wasser vorher zu einer Milch zerrührt und diese in die Säure einträgt.

d. durch Ungetrübtbleiben der salpetersauren Lösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser — ein dunkler Niederschlag würde Blei oder Kupfer, ein gelber Cadmium verrathen, letzteres nämlich, wenn der von der Flüssigkeit getrennte und wohl ausgesüsste Niederschlag durch Schwefelammonium nicht aufgelöst wird, gegenfalls kann der Niederschlag durch Antimon, Arsen oder Zinn verursacht sein;

e. durch vollkommene Auflöslichkeit des in der salpetersauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak hervorgebrachten Niederschlages in einem Uebermaasse desselben Fällungsmittels — ein weisser unlöslicher Rückstand rührt von erdigen Beimischungen her;

f. durch Ungetrübtbleiben der eben genannten ammoniakalischen Lösung beim Zusatze von phosphorsaurem Natron — eine weisse Trübung verräth beigemischte Magnesia;

g. durch rein-weisse Fällung derselben eben erwähnten ammoniakalischen Lösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser — eine schmutzige dunkle

Trübung giebt bei negativem Erfolge der unter *d.* beschriebenen Prüfung Eisen zu erkennen;

h. durch Klarbleiben der salpetersauren Lösung beim Zutröpfeln von aufgelöstem salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silber — das Gegentheil zeigt Schwefelsäure und Salzsäure an, was der Fall sein kann, wenn das Oxyd auf nassem Wege mit Anwendung einer unzureichenden Menge kohlensauren Alkali's bereitet worden, wo es dann basisches Salz enthalten würde, welches brecherregend wirkt. Eine nur geringe, erst nach einiger Zeit eintretende Trübung der salpetersauren Lösung durch das eine oder das andere der genannten Reagentien kann übrigens auch vom Aussüsswasser herrühren, wenn dazu kein destillirtes Wasser angewandt worden, und macht das Präparat zur arzneilichen Anwendung nicht verwerflich.

§ 602. *Unreine Zinnoxyde.* Unter den Namen Tutia, Nihilum album, Pompholix kommen im Handel Substanzen vor, welche mehr oder weniger unreines (Cadmium, Blei, Arsen haltiges) Zinkoxyd sind, als Nebenprodukte bei der metallurgischen Bearbeitung der Zinkerze, oder bei der Messingbereitung gewonnen, und vom gemeinen Mann als Augenheilmittel angewandt werden. Sehr oft sind jedoch diese Substanzen auch nur betrügerische Gemische aus Kreide, Bolus n. d. m. ohne allen Zinkgehalt. Ausserdem macht Zinkoxyd auch einen Bestandtheil mehrerer Lackfarben, so wie der geringeren Sorten von Berlinerblau aus.

Man erkennt den Zinkgehalt in diesen Körpern am besten vor dem Löthrohre durch Erhitzen mit Soda in der innern Flamme auf der Kohle: bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint.

ZINCUM OXYDATO-ACETICUM.

$ZnO\bar{A}3H^2O = 1478,59.$

Synonyme. Zincum aceticum s. acetatum, Acetas zincicus. *Acétate de Zinc.* Essigsaures Zinkoxyd.

§ 603. *Bereitung und Eigenschaften.* Kohlensaures Zinkoxyd wird in concentrirtem Essig gelöst, und die bis zum Krystallisationspunkte verdunstete Auflösung langsam erkalten gelassen. — Es bildet zarte, atlasglänzende, voluminöse, schuppenförmige Krystalle, welche in 100 Theilen 33,90 Zinkoxyd, 43,34 Essigsäure und 22,76 Wasser enthalten. Es ist in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich, die Auflösung ist allen den die Zinkoxydsalze charakterisirenden Zersetzungen unterworfen.

§ 604. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsaure Zinkoxyd an dem Verhalten beim Erhitzen und fortgesetztem Glühen auf Platinblech in der Löthrohrflamme — es schmilzt, haucht essigsaure Dämpfe aus und hinterlässt endlich Zinkoxyd, welches heiss citrongelb, nach dem Erkalten mehr oder weniger rein-weiss erscheint. — Die Reinheit ergiebt sich aus dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen kohlensaures Ammoniak und gegen Schwefelwasserstoffwasser — das erstere Reagens erzeugt einen weissen, im Ueberschuss desselben vollständig löslichen Niederschlag; das zweite verursacht einen rein-weissen, aber permanenten Niederschlag.

ZINCUM OXYDATO-CARBONICUM.

Synonyme. Zincum carbonicum, Carbonas s. Hydrato-carbonas zincicus. *Carbonate de Zinc hydraté.* Kohlensaures Zinkoxyd.

§ 605. *Bereitung und Eigenschaften.* Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd kommt im Mineralreiche (§ 587) fertig gebildet vor, künstlich lässt es sich nicht darstellen, denn die Niederschläge, welche kohlensaure Alkalien in Zinklösungen verursachen, sind Verbindungen von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, deren Zusammensetzung, eben so wie die der Magnesia alba, variirt, je nach den bei der Darstellung obwaltenden Verhältnissen. Das Präparat, welches man nach der in § 599 beschriebenen Weise erhält, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel: $ZnOCO^2 + 2ZnOH^2O$ und enthält in 100 Theilen 71,08 Zinkoxyd, 12,55 Kohlensäure und 12,55 Wasser.

Es bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in seinem Gesammtverhalten dem Zinkoxyd ähnlich, bis auf das Aufbrausen, welches beim Uebergiessen mit einer Säure stattfindet und die Gegenwart der Kohlensäure kund giebt.

ZINCUM OXYDATO-SULFURICUM.

$ZnOSO^3 7H^2O = 1791,75.$

Synonyme. Zincum sulfuricum Ph. Bor., Sulfas zincicus crystallisatus, Vitriolum Zinci s. album purum. *Sulfate de Zinc, Couperose blanc.* Schwefelsaures Zinkoxyd, reiner weisser Vitriol.

§ 606. *Bereitung und Eigenschaften.* Man verdünnt in einem irdenen Gefässe 1 Theil conc. Schwefelsäure mit 6 Th. Wasser, stellt in diese Mischung eine dicke Zinkplatte so auf, dass der obere Theil noch etwas aus der Flüssigkeit hervorragt, und lässt das Ganze unter freiem Himmel durch 36 Stunden wechselseitig auf einander einwirken. Man nimmt hierauf das ungelöste Zink heraus, spült es mit etwas Wasser in die Auflösung ab, versetzt letzters mit 1 Unze conc. Salpetersäure auf 1 Pfund aufgelösten Zinks, lässt in einer Porcellanschaale bis zur Trockene verdunsten, schüttet die trockene Salzmasse in einen unglasirten Topf und erhitzt bis zum starken Glühen. Die geglühete Masse wird nach dem Erkalten mit der 10fachen Menge Wasser übergossen, damit 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, zu dem Filtrat auf 1 Pfund aufgelösten Zinks ½ Unze reine Schwefelsäure zugesetzt und die Auflösung endlich zur Krystallisation verdunstet. Bis nahe zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, krystallisirt das schwefelsaure Zinkoxyd aus dieser Auflösung in durchsichtigen Krystallen, deren Form ein grades rhombisches Prisma ist, und welche 7 MG. Wasser enthalten, wovon das 7te MG. Halbhydratwasser ist und durch ein Aequiv. schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd ersetzt werden kann, wodurch man $ZnOSO^3 + KOSO^3 + 6H^2O$ und $ZnOSO^3 + N^2H^8OSO^3 + 6H^2O$ erhält. Bei einer Temperatur über 30° bilden sich Krystalle, $ZnOSO^3 + 6H^2O$, deren Formen ein schiefes rhombisches Prisma ist. Im Handel kommt es gewöhnlich in kleinen Krystallen vor, welche dem Aeussern nach vom Bittersalz nicht zu unter-

scheiden sind, durch ihren metallisch zuzammenziehenden Geschmack, und durch die weisslichtrübe Auflösung in Schwefelwasserstoffwasser aber sogleich erkannt werden können.

Das officinelle Salz (mit 7 MG. Wasser) besteht in 100 Theilen aus 28,29 Zinkoxyd, 28,18 Säure und 43,53 Wasser, ist in 2 bis 3 Th. kaltem Wasser löslich, vollkommen unlöslich in Alkohol von geringerem spec. Gewicht als 0,88; 1000 Theile Alkohol von 0,905 lösen 2 Theile davon auf (*Anthon*). Die Auflösung reagirt sauer, schmeckt widerlich und ist allen Zerlegungen unterworfen, welche den schwefelsauren Salzen (§ 71.) und den Zinksalzen (§ 589.) im Allgemeinen eigenthümlich sind.

§ 607. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Zink am leichtesten vor dem Löthrohre auf der Kohle: es schmilzt Anfangs im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schwefelige Säure, welche am Geruche erkennbar ist, wird unter starkem phosphorischen Leuchten citrongelb und nach dem Erkalten wieder weiss. Mit Kobaltsolution befeuchtet und dann erhitzt, wird es grün gefärbt. Die Reinheit des Präparats ergiebt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in reiner Kalilauge und in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak — ein weisser flockiger Rückstand bei Anwendung des ersteren Lösungsmittels verräth Talkerde, ein gelatinöser Rückstand bei dem zweiten giebt Alaunerde zu erkennen;

c. aus der rein-weissen Fällung der wässerigen Lösung sowohl durch Schwefelwasserstoffwasser, als auch durch Schwefelammonium — eine gelbe Trübung durch dar erstere Reagens verräth Cadmium, eine dunkle Kupfer, eine schmutzige Fällung durch das zweite Reagens rührt von Eisengehalt her.

Unter dem Namen weisser Vitriol, Gallitzenstein, Kupferrauch, wird schwefelsaures Zink in den Handel gebracht, welches meistentheils Hüttenprodukt ist, in derben mehr oder weniger grossen, sogenanntem Lumpenzucker äusserlich ähnlichen, Massen vorkommt, und mancherlei fremde metallische und erdige Beimischungen enthält. Dieses Zinksalz ist es, welches durch seine Verbreitung im Handel und die häufige per fas et nefas vorkommende Anwendung desselben in der Technik und als Hausmittel bei Augenkrankheiten zu Zinkvergiftungen Anlass geben kann und auch schon gegeben hat. Man erkennt vorkommenden Falles diesen rohen Vitriol vor dem Löthrohre, wie oben § 601 angegeben; auf nassem Wege erkennt man die Hauptbestandtheile desselben, Zinkoxyd und Schwefelsäure, am besten auf die Art dass man eine kleine Probe, etwa 1 bis 2 Gran, in reiner verdünnter Aetzkalilösung auflöst, abfiltrirt und einen Theil des Filtrats mit Schwefelwasserstoffwasser, einen andern Theil, nach Uebersättigung mit Salzsäure, mit salzsaurem Baryt versetzt. In beiden Fällen werden weisse Niederschläge entstehen, der erstere ist Schwefelzink, der zweite schwefelsaurer Baryt.

Tabellarische Uebersicht
der spec. Gewichte der flüssigen chemischen Heilmittel.

	Preussische Pharmac.	Oestreichische Pharmac.	Hamburger Pharmac.
Acetum concentratum	1,035—1,045	1,030	1,030
Acetum plumbicum	1,230—1,240	1,210	1,240
Acidum aceticum	1,050—1,060	1,070	1,070
Acidum muriaticum	1,110—1,120	1,200	1,130
Acidum muriat. dilutum		1,070	1,030
Acidum nitricum	1,195—1,205	1,405	1,240
Acidum nitricum dilutum		1,170	1,120
Acidum phosphoricum purum	1,125—1,135	1,050	1,160
Acidum phosphoricum depurat	1,125—1,135	1,050	
Acidum phosphoricum dilutum			1,080
Acidum sulphuricum rectificatum	1,840—1,850	1,840	1,840—1,860
Acidum sulfuricum dilutum		1,090	1,110
Aether aceticus	0,885—0,895	0,905	0,890
Aether sulfuricus	0,730—0,740	0,745	0,730—0,740
Liquor Ammonii acetici	1,030—1,040	1,050	1,030
Liquor Ammonii carbonici	1,050—1,060	1,100	1,060
Liquor Ammonii caustici	0,965—0,975	0,910	0,960
Liquor Ammonii carbonici pyroleosi	1,050—1,055	1,060	1,050
Liquor Ammonii succinic.	1,045—1,055		1,050
Liquor Auri muriatici			1,040
Liquor Ferri muriatici oxydati	1,495—1,505		1,450
Liquor Hydrargyri nitrici oxydati	1,175—1,185		
Liquor Hyprargyri nitrici oxydulati	1,100		1,100
Liquor Kali acetici	1,140—1,150	1,200	1,150
Liquor Kali carbonici	1,325—1,335	1,270	1,300
Liquor Kali caustici	1,330—1,340	1,350	1,330
Liquor pyro-tartaricus	0,995—1,005		
Liquor Saponis stibiati	1,100—1,110		1,020
Liquor Stibii muriatici	1,345—1,355		1,440
Mixtura sulfurico-acida	0,935—0,945		1,030
Spiritus muriatico-aethereus	0,835—0,845		0,840
Spiritus nitrico-aethereus	0,840—0,850	0,850	0,840
Spiritus sulfurico-aethereus	0,855—0,865	0,835	0,820
Spiritus sulfurico-aeth. martiatus	0,830—0,840		0,840
Spiritus Vini alcoholisatus	0,810—0,820		0,820—0,830
Spiritus Vini rectificatissimus	0,835—0,845		0,840
Spiritus Vini rectificatus	0,895—0,905		0,890—0,891

I. Explicative Tabelle der gebräuchlichsten chemischen Kunstausdrücke.

Acetas, essigsaure Verbindung.
aceticus, a, um, essigsaure Verbindung.
Acetis, i. q. Acetas.
acidulum i. q acidum.
acidum bezeichnet das Vorherrschen der Säure in einem Salze.
Acidum bezeichnet im Allgemeinen eine mit sauren Eigenschaften begabte chemische Verbindung der ersten Ordnung; streng genommen, sollte diese Bezeichnung nur für solche saure Verbindungen gelten, deren säuerndes Element Sauerstoff ist.
Acor, i. q. Acidum.
alumicus, a, um, in Zusammensetzungen der ersten Ordnung*) bezeichnet es eine Alumiumverbindung, worin Alumium elektropositiver Bestandtheil ist; in Zusammensetzungen der zweiten Ordnung bezeichnet es eine Alumiumverbindung, worin Alumiumoxyd (Thonerde), oder irgend eine andere, diesem entsprechend zusammengesetzte binäre Alumiumverbindung, elektropositiver oder auch elektronegativer Bestandtheil ist.
Alumina = Oxydum aluminicum.
aluminicus i. q. alumicus.
Ammonia i. q. Ammoniacum.
ammonicus, adjectivische Bezeichnung einer Ammoniumverbindung.
anthrazothionicum, obsolete adjectivische Bezeichnung einer Schwefelcyanwasserstoffverbindung, oder eines aus der wechselseitigen Zerlegung von Schwefelcyanwasserstoff und einer Sauerstoffbase hervorgegangenen Sulfocyanürs.
Antimonias i. q. Stibias.
antimonicus i. q. stibicus.
Antimoni's i. q. Stibiis.
argenticus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines Silbersalzes, des Silberoxydes oder einer andern, diesem entsprechend zusammengesetzten, Silberverbindung.
Arsenias, substantivische Bezeichnung eines arsensauren Salzes.
arsenicosus i. q. arseniosus.
arsenicicus i. q. arsenicus.
arsenicus, a, um, adjectivische Bezeichnung der Arsensäure, eines arsensauren Salzes, oder einer andern, der Arsensäure entsprechenden Arsenverbindung.
Arseniis, substant. Bezeichnung eines arsenigsauren Salzes.
arseniosus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines arsenigsauren Salzes, der arsenigen Säure oder einer andern ähnlichen binären Arsenverbindung.
Auras, substantivische Bezeichnung eines goldsauren Salzes.
auricus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines goldsauren Salzes, des Goldoxydes oder jeder andern binären, dem Goldoxyd entsprechenden Goldverbindung.
aurosus, a, um, adjectivische Bezeichnung des Goldoxyduls, oder jeder andern diesem entsprechenden Goldverbindung.
baryticus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Barytsalzes, des Baryumoxydes oder einer andern diesem entsprechenden Baryumverbindung.

*) Unter Zusammensetzungen der ersten Ordnung versteht man Verbindungen zwischen zwei einfachen Elementen oder Radicalen, oder zwischen einem einfachen und einem aus 2, 3 oder 4 Metalloiden (Seite 27, 28) gebildeten zusammengesetzten Radical, so z. B. die binären Sauerstoff-, Chlor-, Schwefel-, Cyanverbindungen u. s. w. Zusammensetzungen der zweiten Ordnung entstehen durch Vereinigung zweier Zusammensetzungen der ersten Ordnung.

Benzoas, substantivische Bezeichnung eines benzoësauren Salses.

benzoicus, a, um, adjectiv. Bezeichnung eines benzoësauren Salzes

bi — bezeichnet das Doppeltvorhandensein desjenigen Bestandtheils einer Verbindung, dessen adjectivischem Namen das Zahlwort *bi* vorangesetzt ist, z. B. *bisulfuricum*, doppeltschwefelsaures, *bicarbonicum*, doppeltkohlensaures u. s. w.

Bi – bezeichnet, der substantivischen Bezeichnung einer Verbindung der ersten Ordnung vorangesetzt, die zweite Verbindungsstufe eines elektronegativen Elements, worin doppelt so viel als in der ersten von diesem Elemente enthalten ist; z. B. *Bichloretum Hydrargyri*, Doppeltchlorquecksilber.

bismuthicus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines Wismuthsalzes, des Wismuthoxydes oder irgend einer diesem entsprechenden Wismuthverbindung.

boracicus i. q. boricus.

Boras, substantivische Bezeichnung eines borsauren Salzes.

boricus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines borsauren Salzes oder der Borsäure.

Borussias i. q. Hydrocyanas.

borussicus i. q. hydrocyanicus

Bromas, substantivische Bezeichnung eines bromsauren Salzes.

bromatus, a, um, adjectivische Bezeichnung einer binären Bromverbindung, worin Brom elektronegatives Element ist.

Brometum, substantivische Bezeichnung einer Bromverbindung, worin Brom elektronegativer Bastandtheil ist.

bromicus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines bromsauren Salzes, der Bromsäure oder einer andern dieser entsprechenden Verbindung.

Bromidum, substantivische Bezeichnung einer mit sauren Eigenschaften begabten Bromverbindung, worin Brom elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. Bromidum hydricum, Bromwasserstoffsäure.

cadmicus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Cadmiumsalzes, des Cadmiumoxydes, oder einer andern diesem entsprechenden Cadmiumverbindung.

calcicus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines Kalksalzes, des Calciumoxydes, oder einer andern diesem entsprechenden Calciumverbindung.

Carbonas, substantivische Bezeichnung eines kohlensauren Sauerstoffsalzes.

carbonicus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines kohlensauren Salzes, der Kohlensäure selbst, oder überhaupt einer der Kohlensäure entsprechend zusammengesetzten Verbindung des Kohlenstoffes mit einem der übrigen Oxygenoden, z. B. Sulfidum carbonicum, Kohlenstoffsulfid.

Carburetum, substantivische Bezeichn einer Kohlenstoffverbindung, worin Kohlenstoff elektronegativer Bestandtheil ist.

chinicus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Chininsalzes, aber auch eines chinasauren Salzes.

Chloras, substantivische Bezeichnung eines chlorsauren Salzes.

chloratus, a, um, adjetivische Bezeichn. einer Chlorverbindung, worin Chlor elektronegativer Bestandtheil ist.

Chloretum, substantivische Bezeichnung einer nicht mit sauren Eigenschaften begabten Chlorverbindung, worin Chlor electronegativer Bestandtheil ist.

chloricus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines chlorsauren Salzes.

Chloridum, substantivische Bezeichnung einer mit sauren Eigenschaften begabten Chlorverbindung der ersten Ordnung, worin das Chlor elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. *Chloridum hydricum*, Chlorwasserstoffsäure.

Chloris, substantivische Bezeichnung eines chlorigsauren Salzes; wird zuweilen auch als Bezeichnung der sogenannten Chloralkalien gebraucht, aber mit Unrecht

Chlorhydras, nicht ganz passende substantivische Bezeichnung einer Chlorverbindung zweiter Ordnung, worin *Chloridum hydricum* elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. *Chlorhydras auricus*, chlorwasserstoffsaures Goldchlo-

rid. Man sagt jedoch besser *Chloridum hydrico-auricum*. Nicht selten wird übrigens dieselbe Bezeichnung ganz unrichtiger Weise auch für die aus der Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoff und einer Sauerstoffbase hervorgehenden Chlorverbindungen zweiter Ordnung gebracht.

chlorosus, a, um, adjectivische Bezeichnung der chlorigen Säure oder eines chlorigsauren Salzes.

Chromas, substantivische Bezeichnung eines chromsauren Salzes.

chromicus, a, um, adjectivische Bezeichnung einer chromsauren oder auch einer Chromoxydverbindung.

citricus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines citronsauren Salzes.

cupricus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Kupferoxydsalzes, des Kupferoxydes oder einer andern dem Kupferoxyd entsprechenden Kupferverbindung.

cuprosus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Kupferoxydulsalzes, des Kupferoxyduls oder einer andern diesem entsprechenden Kupferverbindung, worin Kupfer, so wie in vorhergehender Art, elektropositiver Bestandtheil ist.

cyanatum, adjectivische, *Cyanetum*, substantivische Bezeichnung einer Cyanverbindung, worin Cyan elektronegativer Bestandtheil ist.

Cyanhydras, nicht ganz passende substantivische Bezeichnung einer Cyanverbindung zweiter Ordnung, worin *Cyanidum hydricum* elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. *Cyanhydras ferrosus*, Wasserstoff-Eisencyanür. Besser ist *Cyanidum hydrico-ferrosum* oder auch *Cyanidum ferroso-hydricum*. Häufig wird übrigens die Bezeichnung *Cyanhydras* auch für solche Cyanverbindungen erster Ordnung, welche aus der wechselseitigen Einwirkung von Cyanwasserstoff und einer Sauerstoffbase hervorgehen, gebraucht.

cyanicus, a, um, adjectivische Bezeichn. für ein cyansaures Salz, für die Cyansäure selbst, oder eine dieser entsprechenden Cyanverbindung, worin Cyan electropositiver Bestandtheil ist.

Cyanydum, substantivische Bezeichnung einer mit sauren Eigenschaften begabten Cyanverbindung, worin Cyan elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. *Cyanidum hydricum*, Cyanwasserstoffsäure.

cyanoferricus, a, um, adjectivische Bezeichnung einer Cyanverbindung der zweiten Ordnung, wovon Ferridcyan das eine Glied ausmacht (vgl. § 385).

cyanoferrosus, a, um, adjectivische Bezeichnung einer Cyanverbindung der zweiten Ordnung, wovon Ferrocyan das eine Glied ausmacht (vgl. § 385).

Cyanuretum i. q. Cyanetum.

deuto- und *Deuto- i. q. bi-* und *Bi-*.

ferricus, a, um, adjectivische Bezeichn. des Eisenoxydes, eines Eisenoxydsalzes oder einer andern dem Eisenoxyd entsprechenden Eisenverbindung, worin Eisen elektropositiver Bestandtheil ist.

Ferrocyanas, substantivische Bezeichnung einer Cyanverbindung der zweiten Ordnung, wovon Ferrocyan das eine Glied ausmacht (vgl. § 385).

ferrosus, a, um, adjectivische Bezeichn. des Eisenoxyduls, eines Eisenoxydulsalzes, oder überhaupt einer dem ersteren entsprechenden Eisenverbindung, worin Eisen elektropositiver Bestandtheil ist.

Formias, substantivische, *formicus, a, um*, adjectivische Bezeichnung eines ameisensauren Salzes.

galacticus i. q. lacticus.

gallicus i. q. gallaticus.

gallaticus, a, um, adjectivische Bezeichn. für die Gallussäure oder ein gallussaures Salz.

hydrargyricus, a, um, adjectivische Bezeichnung für eine Quecksilberoxydverbindung, das Quecksilberoxyd selbst oder eine andere diesem ähnlich zusammengesetzte Quecksilberoxydverbindung.

hydrargyrosus, a, um, adjectivische Bezeichnung für eine Quecksilberoxydulverbindung, oder überhaupt eine dem Quecksilberoxydul entsprechende Ver

bindung des Quecksilbers mit einem der übrigen Oxygenoïden.

Hydras, substantivische, *hydricus*, adjectivische Bezeichnung für eine Verbindung der zweiten Ordnung, worin Wasser das eineGlied ausmacht, z. B. *Sulfas hydricus*, Schwefelsäurehydrat.

hydricus, *a*, *um*, wird auch als adjectivische Bezeichnnng solcher Verbindungen der ersten Ordnung gebraucht, in denen Wasserstoff elektropositives Glied ist, z. B. Oxydum hydricum.

Hydrobromas, substantivische, *hydrobromicus*, adjectivische unpassende Bezeichnung für eine durch Wechselwirkung zwischen Bromwasserstoff und einer oxydirten Base hervorgebrachte Verbindung.

Hydrochloras, substantivische, *hydrochloricus*, adjectivische unpassende Bezeichnung für eine durch Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoff und einer oxydirten Base hervorgebrachte Verbindung.

Hydrocyanas, substantivische, *hydrocyanicus*, adjectivische unpassende Bezeichnung für eine durch Wechselwirkung zwischen Cyanwasserstoff und einer oxydirten Base hervorgebrachte Verbindung.

Hydrojodas, substantivische, *hydrojodicus*, adjectivische unpassende Bezeichnung für eine durch Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und einer oxydirten Base hervorgebrachte Verbindung.

Hydrosulfas i. q. Hydrothionas.

hydrosulfuricus i. q. hydrothionicus.

Hydrothionas, substantivische, *hydrothionicus*, adjectivische Bezeichnung für eine durch Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und einer oxydirten Base hervorgebrachte Verbindung.

Hyperoxydum, substantivische Bezeichnung für eine weder saure, noch basische sauerstoffreiche Verbindung (§529)

hyperoxydatum, *hyperoxygenatum*, adjectivische Bezeichnung für eine sauerstoffreiche saure oder auch nichtsaure Verbindung.

Hypochloris, substantivische, *hypochlorosus*, adjectivische Bezeichnung für eine unterchlorigsaure Verbindung, daher auch für ein sogenanntes Chloralkali, wovon die unterchlorige Säure einen Bestandtheil ausmacht.

Hyposulfas, *hyposulfuricus*, eine unterschwefelsaure Verbindung.

Hyposulfis, *hyposulfurosus*, eine unterschwefeligsaure Verbindung.

Jodas, ein jodsaures Salz.

jodatum, adjectivische Bezeichnung einer Jodverbindung, worin Jod elektronegativer Bestandtheil ist

Jodetum, substantivische Bezeichnung in ähnlichem Sinne wie die vorhergehende.

Jodhydras wird zuweilen unpassender Weise zur Bezeichnung einer aus der wechselseitigen Einwirkung von Jodwasserstoff auf eine oxydirte Base hervorgegangene Verbindung gebraucht. Dasselbe gilt von *jodhydricus*, *a*, *um*.

jodicus, eine jodsaure Verbindung.

Jodidum, eine mit sauren Eigenschaften begabte Jodverbindung, worin Jod säuerndes Element ist, z. B. *Jodidum hydricum*, Jodwasserstoffsäure.

kalicus, adjectivische Bezeichnung eines Kalisalzes, des Kaliumoxydes selbst und jeder anderen diesem entsprechend zusammengesetzten Verbindung.

lacticus, eine milchsaure Verbindung.

magnesicus, adjectivische Bezeichnung eines Bittererdsalzes, des Magnesiumoxydes oder irgend einer anderen diesem entsprechenden Magnesiumverbindung.

Malas, äpfelsaures Salz.

malicus, äpfelsaure Verbindung.

morphicus, Morphiumsalz.

Murias i. q. Hydrochloras.

muriaticus, *a*, *um i. q. hydrochloricus.*

natricus, adjectivische Bezeichnung eines Natronsalzes, des Natriumoxydes selbst, oder auch jeder andern, diesem letztern entsprechend zusammengesetzten, Natriumverbindung.

Nitras, salpetersaures Salz.

nitratus i. q. nitricus.

nitricus, salpetersaure Verbindung.

Nitris, salpeterigsaures Salz.
nitrosus, a, um, salpeterigsaure Verbindung.
Oxalas, oxalicus, oxalsaure Verbindung.
Oxetum, Oxuretum i. q. Oxydum.
Oxychloretum, Verbindung eines Sauerstoffmetalles mit einem Chlormetall.
Oxydulum, Oxydum, vgl. § 529.
Oxymurias, oxymuriaticus, vergl. § 277. Anm. 2.
Oxysulfuretum, Verbindung eines Sauerstoffmetalles mit einem Schwefelmetall, z. B. *Oxysulfuretum Stibii*, Rothspiessglanzerz.
Phosphas, phosphorsaures Salz.
Phosphis, phosphorigsaures Salz.
phosphoricus, a, um, phosphorsaure Verbindung.
phosphorosus, a, um, phosphorigsaure Verbindung.
platinicus, a, um, adjectivische Bezeichnung des Platinoxydes, oder einer andern diesem entsprechend zusammengesetzten Verbindung, worin Platin elektropositiver Bestandtheil ist.
plumbicus, a, um, adjectivische Bezeichn. eines Bleisalzes, des Bleioxydes oder einer andern, diesem ähnlich zusammengesetzten, Bleiverbindung.
Potassa i. q. Kali.
potassicus i. q. kalicus.
Proto — bezeichnet, dem elektronegativen Element einer Verbindung vorangesetzt, entweder die erste, oder diejenige Verbindungsstufe desselben, worin es mit dem elektropositiven Elemente zu gleichen Mischungsverhältnissen enthalten ist.
Prussias i. q. Hydrocyanas.
prussicus i. q. hydrocyanicus.
quinicus i. q. chinicus.
Sesqui — bezeichnet, dem einen oder dem andern Gliede einer Verbindung der ersten oder der zweiten Ordnung vorangesetzt, das zu anderthalbfachem Verhältnisse Eingehen dieses Gliedes in die Verbindung, z. B. *Sesquichloretum Ferri*, Anderthalb-Chloreisen, d. h. eine Chlorverbindung, worin anderthalb Verhältnisse Chlor mit einem Verhältniss Eisen verbunden sind.
Soda i. q. Natron.
sodicus i. q. natricus.
Stibias, antimonsaure Verbindung.
stibicus, a, um, adjectivische Bezeichnung für eine antimonsaure oder auch Antimonoxydverbindung, je nachdem das vorangehende substantivische Element elektropositiv oder elektronegativ ist.
Stibiis, antimonigsaure Verbindung.
sub — bezeichnet in der Benennung eines Salzes das Vorherrschen der Base in demselben, z. B. *Subacetas plumbi*, oder auch *Plumbum subaceticum*, basisch-essigsaures Bleioxyd.
subbi- i. q. *sesqui.*
Sulfas, schwefelsaures Salz.
Sulfidum, eine mit sauren Eigenschaften begabte Schwefelverbindung, worin Schwefel elektronegativer Bestandtheil ist, z. B. *Sulfidum hydricum*, Schwefelwasserstoffsäure.
Sulfis, schwefeligsaures Salz.
Sulfhydras, substantivische Bezeichnung einer Schwefelverbindung zweiter Ordnung, worin *Sulfidum hydricum* elektronegativer Bestandtheil ist.
Sulfostibias, ein schwefelantimonsaures Salz, d. h. ein Schwefelsalz, worin Antimonsulfid ($Sb^2 S^5$) die Säure ist, z. B. *Sulfostibias natricus* § 499.)
Sulfuretum, eine nicht saure Schwefelverbindung, worin Schwefel elektronegativer Bestandtheil ist.
sulfuricus, a, um, schwefelsaure Verbind.
sulfurosus, a, um, schwefeligsaure Verb.
strychnicus, Strychninsalz.
Succinas, substantivische, *succinicus*, adjectivische Bezeichnung eines bernsteinsauren Salzes.
Tartras, substantivische, *tartaricus*, adjectivische Bezeichnung eines weinsteinsauren Salzes.
zincicus, a, um, adjectivische Bezeichnung eines Zinksalzes, des Zinkoxydes oder einer andern, diesem letztern entsprechend zusammengesetzten Verbindung.

II. Vergleichende Tabelle der von den verschiedenen Pharmacopöen recipirten Nomenclaturen mit der Nomenclatur der Preussischen Pharmacopöe*).

A.

Acetas (Acetis) Ammoniae solutus conc. / dilutus	Liquor Ammonii acetici.
Cupri s. cupricus crudus	Aerugo.
c. aqua	Cuprum aceticum.
Hydrargyri / hydrargyrosus	Hydrargyrum aceticum (oxydulatum).
kalicus / Lixivae	Kali aceticum.
solutus	Liquor Kali acetici.
Morphii s. morphicus	Morphium aceticum.
natricus / c. aqua	Natrum aceticum.
Potassae	Kali aceticum.
Plumbi s. plumbicus acidulus c. aqua	Plumbum aceticum.
liquidus / triplumbic. liquidus	Acetum plumbicum.
Sodae	Natrum aceticum.
Acetum acerrimum / concentratissimum / crystallisabile	Acidum aceticum concentratissimum s. Hydras aceticus.
alkalisatum	Kali aceticum.
gelu concentratum	Acetum concentratum.
glaciale / radicale	Acidum aceticum concentratissimum s. Hydras aceticus.
Lithargyri	Acetum plumbicum.
Lithargyri dilutum / Plumbi dilutum / saturninum tenue	Aqua plumbica.
Acidum aceticum alcoholisat s. dulcificat.	Spiritus acetico-aetherens.
debilius	Acetum destillatum.
dilut.	Acetum concentratum.
Acidum aceticum fumans / purum	Acidum aeeticum concentratissimum s. Hydras aceticus.
acetosum	Acetum.
destillatum	destillatum.
forte	Acetum concentrat.

*) Bei den Verbindungen, welche in der Preuss. Pharmacopöe nicht aufgenommen sind, ist als Synonym eine entsprechend gebildete, oder eine ältere allgemein bekannte Benennung beigesetzt.

Acidum arsenicosum s. arseniosum	Arsenicum album.
benzoinum	Acidum benzoicum.
boricum	boracicum.
chlorhydricum / hydrochloricum	Acidum muriaticum.
chlorino-nitricum / muriatico-nitrosum / nitrico-muriaticum	Aqua regis.
hydrothionicum liquid.	Aqua hydro-sulfurata.
muriaticum alcoholisatum	Spiritus muriatico-aethereus
nitricum alkoholisatum	nitrico-aethereus.
prussicum	Acidum hydrocyanicum.
pyro-aceticum / pyro-xylicum	Acidum pyro-lignosum.
stibios. c. oxydo stibico	Stibium oxydatum album.
sulphuric. alcoholisatum	Spiritus sulphurico-aethereus.
zooticum	Acidum hydrocyanicum.
Acor aceticus	aceticum.
benzoicus	benzoicum.
boracicus	boracicum.
hydrochloricus / muriaticus	muriaticum.
nitricus	nitricum.
phosphoricus	phosphoricum.
prussicus	hydrocyanicum.
succineus	succinicum.
sulphuricus condensatus	sulphuricum concentrat.
tartaricus	tartaricum.
Aether aceticus alcoholisatus	Spiritus acetico-aethereus.
muriaticus alcoholisatus	muriatico-aethereus.
nitricus alcoholisatus	nitrico-aethereus.
sulphuric. alcoholisatus	sulphurico-aethereus.
ferrat. s. mart.	martiat.
Aetherolea	Olea destillata.
Alcoolatum	Spiritus.
Alcohol ammoniacale s. Ammonii	Liquor Ammonii vinosus.
depuratum	Spiritus vini rectificatissimus.
dilutum	rectificatus.
Ferri	Ferrum pulveratum.
Jodii	Tinctura Jodii.
Potassae	kalina.
sulphuricum	Mixtura sulphurico-acida.
sulphurico-aether. martiat.	Spiritus sulphurico-aethereus. martiatus.
Alcali minerale	Natrum carbonicum.
vegetabile	Kali carbonicum.
volatile siccum	Ammonium carbonicum.
Ammonia pura liquida	Liquor Ammonii caustici.

Ammoniaretum Cupri	Cuprum sulphurico-ammoniatum.
Ammonium cuprico-muriatos. liq.	Liquor antimiasmaticus Köchlini.
ferrico-muriatosum	Ammonium muriaticum martiatum.
Aqua acetatis Ammoniae	Liquor Ammonii acetici.
Aqua acetatis Plumbi / superplumbici	Aqua saturnina.
Ammoniae	Liquor Ammonii carbonici.
acatatae	acetici.
causticae / purae	caustici.
carbonatis Ammoniae	Liq. Ammonii carbonici.
pyro-oleos.	pyro-oleosi.
hydrothionica	Aqua hydrosulphurata.
Lithargyri acetati / subacetatis plumbici	plumbica.
Aqua Potassae	Liquor Kali carbonici.
causticae s. purae	caustici.
Arseniis Potassae liquidus	Solutio arsenicalis Fowleri.

B.

Bicarbonas kalicus c. aqua	Kali carbonicum acidulum.
natricus c. aqua	Natrum carbonicum acidulum.
Potassae	Kali carbonicum acidulum.
Sodae	Natrum carbonicum acidulum.
Bichloretum Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum corrosiv.
Bijodetum Hydrargyri	iodatum rubrum.
Bioxalas kalicus c. aqua	Oxalium.
Bisulphas kalicus s. Potassae	Kali sulphuricum acidulum.
Bisulphuretum Hydrargyri	Cinnabaris.
Bitartras kalicus c. aqua / Potassae depuratus	Tartarus depuratus.
Boras natricus c. aqua / Sodae / alcalescens / supersodicus	Borax.
Borussias ferroso-kalicus / Lixivae / Potassae / et oxyduli Ferri	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Hydrargyri	Hydrargyrum hydrocyanicum.

C.

Calcaria chlorinica / chlorosa / oxymuriatica	Calcaria chlorata.
phosphorico-stibiata	Pulvis antimonialis Jacobi.
pura liquida	Aqua Calcariae ustae.
Calcium chloratum	Calcaria muriatica.
sulphuratum	sulphurata.

Carbonas Ammoniae	Ammonium carbonicum.
Ammoniae pyro-oleosus	Ammonium carbonicum pyro-oleosum.
Calcariae animalis	Conchae praeparatae.
ferricus	Ferrum carbonicum.
kalicus, Lixivae, Potassae	Kali carbonicum.
Magnesiae s. magnesicus c. aqua et hydrate magnes.	Magnesia carbonica.
natricus	Natrum carbonicum.
Potassae	Kali carbonicum.
Sodae	Natrum carbonicum.
acidulus	carbonicum acidulum.
alcalescens	carbonicum.
superammonicus	Ammonium carbonicum.
superkalicus	Kali carbonicum.
Carburetum Sulphuris	Alkohol Sulphuris.
Chloras (Chloris) Calcariae, calcicus	Calcaria oxymuriatica.
kalicus s. Potassae	Kali chloricum.
natricus	Natrum chloricum.
Chloretum (Chloruretum) Auri	Aurum muriaticum sine Natro.
c. Chloreto Natrii	natronatum
Barii	Baryta muriatica.
Calcariae	Calcaria chlorata.
Calcii	muriatica.
Ferri	Ferrum muriaticum oxydulatum.
Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum mite.
Natrii s. Sodii	Natrum muriaticum.
Stibii liquidum, Chloridum Stibii liquidum	Liquor Stibi muriatici.
Chlorhydras chinicus, quinicus	Chinium muriaticum.
morphicus	Morphium muriaticum.
Chlorum aqua solutum	Aqua chlorata s. oxymuriatica.
Chromas kalicus, Potassae	Kali flavum chromicum.
Cyanuretum Ferri	Ferrum hydrocyanicum.
Hydrargyri	Hydrargyrum hydrocyanicum.
Kalii et Ferri	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Zinci	Zincum hydrocyanicum.
et Ferri	ferroso-hydrocyanicum.

D.

Deuto-carbonas Potassii	Kali carbonicum acidulum.
Sodii	Natrum carbonicum acidulum.
Deutochloruretum Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum.
Deutochromas Potassae	Kali chromicum rubrum.
Deutojoduretum Hydrargyri	Hydrargyrum jodatum rubrum.

Deutomurias Hydrargyri	Hydrargyrum muriatic corrosivum.
Stibii	Liquor Stibii muriatici.
Deutosulphuretum Hydrargyri	Cinnabaris.
Deutosulphas Cupri et Ammonii	Cuprum sulphurico-ammoniatum.
Deutosulphas kalicus s. Potassae Lixivae	Kali sulphuricum acidulum.
Deutotartras Potassii	Tartarus depuratus.
et Ammonii	ammoniatus.
et Antimonii	stibiatus.
et Ferri	martiatus.
et Sodii	natronatus.
et Stibii	stibiatus.
Deutoxyda	Oxyda.

F.

Ferrocyanas Potassae	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Ferrum zooticum	Ferrum hydrocyanicum.

H.

Hydrargyrum bichloratum	Hydrarg. muriat. corrosivum.
chloratum	mite.
cyanatum, cyanicum	hydrocyanicum.
muriaticum oxydat, oxymuriaticum, perchloratum, salitum	Hydrarg. muriat. corrosivum.
submuriaticum	Hydrarg. muriaticum mite.
zooticum	hydrocyanicum.
Hydras ferricus c. carbonate ferroso	Ferrum carbonicum.
kalicus, Potassae	Kali causticum.
natricus, Sodae	Natrum causticum.
Hydratum Sulphuris	Sulphur praecipitatum.
Hydrochloras ammonicus	Ammonium muriaticum.
et Ferri, c. sesquichlor. Ferri	martiatum.
c. oxydo hydrarg.	Hydrarg. ammoniato-muriaticum.
auricus	Aurum muriaticum s. Natro.
Barytae	Baryta
Calcariae	Calcaria muriatica
Ferri	Ferrum muriaticum oxydulatum.
hydrargyricus c. oxydo hydrargyrico ammoniato	Hydrargyrum ammoniato-muriatic.
natricus	Natrum muriaticum.
quinicus	Chinium muriaticum.
Hydrochloretum Ammoniae	Ammonium muriaticum.

Hydrochloras Ammoniae c. oxydo ferrico	Ammonium muriaticum martiatum.
c. oxydo hydrarg.	Hydrargyrum ammoniato-muriaticum.
Antimonii s. Stibii . . .	Liquor Stibii muriatici.
Deutoxydi Hydrargyri . .	Hydrarg. muriaticum. corrosivum.
Protoxydi Hydrargyri . .	mite.
Hydrocyanas Ferri	Ferrum hydrocyanicum.
Hydrocyanas Ferri et Potassae } Potassae ferrosus } . . .	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Ferri	Ferrum hydrocyanicum.
Zinci	Zincum hydrocyanicum.
Hydrojodas kalicus s. Potassae	Kali hydrocyanicum.
joduratus liq. . .	Liquor Kali hydrojodici jodati.
Hydrolatum	Aqua destillata.
Hydrosulphuret. Ammoniae sulph. } ammonicum } .	Liquor Ammonii sulphurati.
Antimonii rubrum . .	Sulphur stibiatum rubeum.
luteum . . .	aurantiacum.
oxyduli Stibii } stibiat. c. oxydo stibico } c. Sulphure } oxyduli Stibii sulphur. }	Sulphur stibiatum rubeum.
	aurantiacum.
stibiosum	rubeum.
c. Sulphure	aurantiacum.

I.

Ioduretum (Iodetum) Amyli	Amylum jodatum.
Hydrargyri } hydrargyrosum } . . .	Hydrargyrum jodatum viride.
hydrargyricum	rubrum.
Potassii	Kali hydrojodicum.

K.

Kali ferreo-borussicum	Kali ferroso-hydrocyanicum.
sulfurato-stibiatum } stibiato-sulfuratum }	Hepar Antimonii.
zooticum	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Kalium bromatum	hydrobromicum.
cyanatum	hydrocyanicum.
ferro-cyanatum	ferroso-hydrocyanicum.
jodatum	hydrojodicum.
sulphuratum	sulphuratum.

L.

Liquor acetatis ammoniaci	Liquor Ammonii acetici
Ferri aethereus . . .	Tinct. Ferri acetici aetherea.
triplumbici	Acetum plumbicum.
acidus Halleri	Mixtura sulfurico-acida.
Chlori	Aqua chlorata s. oxymuriatica.
chloridis calcici	Liquor Calcariae oxymuriaticae.

Liquor chloreti Antimonii	Liquor Stibii muriatici.
natrici	Natri chlorati.
hydratis kalici	Kali caustici.
nitratis hydrargyrici	Hydrargyri nitrici oxydati.
hydrargyrosi	oxydulati.
sesquichloreti Ferri / subbichloreti Ferri	Ferri muriatici.
Liquor succinatis Ammoniaci	Liquor Ammonii succinici
subacetatis plumbici	Acetum saturninum.

M.

Malas ferricus impurus	Extractum Ferri pomatum.
Mercurius nitrosus	Hydrargyrum nitricum oxydulatum
Murias Ammoniae	Ammonium muriaticum.
et Cupri liquidus	Liquor antimiasmaticus Köchlini.
et Ferri	Ammonium muriaticum martiatum.
et Hydrargyri liquid.	Liquor Hydrarg. mur. corros.
Auri	Aurum muriaticum sine Natro.
et Sodae / aurico-natricus	natronatum.
Barytae	Baryta muriatica.
Calcariae s. calcicus	Calcaria muriatica.
Calcis hyperoxygenatus	chlorata.
Deutoxydi Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum corrosiv.
Ferri oxydulati / ferrosus	Ferrum muriaticum oxydulatum.
Ferri oxydati / ferricus	oxydatum.
Ferri ammoniacalis	Ammonium muriaticum martiatum.
hydrargyricus corrosiv / Hydrargyri corrosivus	Hydrarg. muriaticum corrosivum.
mitis / oxydulati / hydrargyrosus	mite.
Hydrargyri oxydati	corrosivum.
ammoniati / Hydrarg. ammoniac. n. solubil.	Hydrargyrum ammoniato-muriatic.
solutus	Liquor Hydrargyri muriatic. corros.
morphicus	Morphium muriaticum.
natricus s. Sodae	Natrum muriaticum.
Protoxydi Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum mite.
quinicus	Chinium muriaticum.
Stibii liquidus	Liquor Stibii muriatici.

N.

Nitras Ammoniaci s. Ammoniae	Ammonium nitricum.
argenticus	Argentum nitricum.
fusus	fusum.
bismuthicus praecipitatus	Bismuthum nitricum praecipitatum.

Nitras Hydrargyri hydrargyrosus	Hydrargyrum nitricum (oxydulatum).
hydrargyricus	oxydatum.
kalicus Lixivae Potassae	Kali nitricum.
quadribismuthicus	Bismuthum nitricum praecipitatum.
Sodae s. natricus	Natrum nitricum.
strychnicus	Strychnium nitricum.

O.

Oxalas Potassae acidulus subpotassicus	Oxalium.
Oxydulum Antimonii hydrosulphuratum	
aurantiacum	Sulphur stibiatum aurantiacum.
Ferri	Ferrum oxydulatum nigrum.
Hydrargyri Hahnemanni ammoniacale nigrum salinum	Hydrargyrum oxydulatum nigrum.
Plumbi semivitreum semifusum	Lithargyrum.
Stibii griseum	Stibium oxydatum griseum.
fuscum	oxydulatum fuscum.
hydrosulphurat. aurant.	Sulfur stibiatum aurantiacum.
rubrum	rubeum.
vitreatum	Vitrum Antimonii.
Oxydum Antimonii album	Stibium oxydatum album.
hydrosulph. aurat.	Sulphur stibiatum aurantiacum.
rubrum	rubeum.
c. phosphate Calcis	Pulvis antimonialis Jacobi.
Bismuthi album	Bismuthum nitricum praecipitatum.
calcicum purum	Calcaria usta.
Cupri acetatum	Aerugo.
praeparatum	crystallisata
aluminosum	Cuprum aluminatum.
Ferri ferricum	Ferrum oxydatum rubrum.
Ferri hydratum	carbonicum.
ferroso-ferricum ferrosum	Ferrum oxydulatum nigrum.
Hydrargyri hydrargyricum	Hydrargyrum oxydatum rubrum.
hydrargyrosum	oxydulatum nigrum.
Hydrargyri ammoniacale	ammoniato-muriaticum.
Manganesii nigrum	oxydatum nativum.
Plumbi semivitreum	Lithargyrum.
potassicum	Kali.
solutum	Liquor Kali caustici.

Oxydum sodicum	Natron.
solutum	Liquor Natri caustici.
Stibii griseum	Stibium oxydatum griseum.
sulphurati rubrum	Sulphur stibiatum rubeum.
aurantiac.	aurantiacum.
stibiosum	Stibium oxydatum album.
stibicum	griseum.
stibiosum c. sulphureto Stibii	fuscum.
Zinci s. zincicum	Zincum oxydatum album.

P.

Phosphas calcico-stibiatus	Pulvis antimonialis Jacobi.
ferricus	Ferrum phosphoricum album.
ferrosus c. oxydo ferrico	coeruleum.
natricus / Sodae	Natrum phosphoricum.
plumbicus	Plumbum phosphoricum.
Protocarbonas Potassii	Kali carbonicum.
Sodii	Natrum carbonicum.
Protochloruretum Ferri	Ferrum muriaticum oxydulatum.
Hydrargyri sublimat	Hdrargyrum muriaticum mite.
Protohydrochloras Ferri	Ferrum muriaticum oxydulatum.
Hydrargyri	Hydrarg. muriatic. mite.
praecitat.	praecipitatum.
Protojoduretum Hydrargyri	Hydrargyrum jodatum viride.
Protonitras Hydrargyri solutus	Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati.
et Ammonii	Hydrargyrum oxydulatum nigrum.
Protosulphas Ferri	Ferrum sulphuricum oxydulatum.
Potassae	Kali sulphuricum.
Protosulphuretum Antimonii	Stibium sulphuratum nigrum.
Prototartras Potassae	Kali tartaricum.
Protoxydum Antimonii	Stibium oxydatum griseum.
Ferri	Ferrum oxydulatum nigrum.
Hydrarg. nitrico-ammoniac.	Hydrargyrum oxydulatum nigrum.
Prussias Ferri	Ferrum hydrocyanicum.
Hydrargyri	Hydrargyrum hydrocyanicum.
Lixivae et Ferri / Potassae et Ferri	Kali ferroso-hydrocyanicum.

Q.

Quinina	Chinium.

S.

Sapo Ammoniae oleosus	Linimentum ammoniatum.
alcoholico-ammoniatus	saponato-camphorat.
hydrosulphureti oxyduli Stibii sulphurati	Sapo stibiatus.
Sesquichloretum Ferri	Ferrum muriaticum oxydatum

Siderocyanas Ferri	Ferrum hydrocyanicum.
Kali et Ferri	Kali ferroso-hydrocyanicum.
Soda acetata	Natrum aceticum.
phosphorata	phosphoricum.
Solutio acetatis Cupri et muriatis Amm.	Aqua coerulea.
Ammoniae	Liquor Ammonii acetici.
kalici / Lixivae	Kali acetici crudus.
Plumbi	Acetum plumbicum.
diluta	Aqua plumbica.
arseniitis kalici	Solutio arseniacalis Fowleri.
Solutio chloratis Potassae	Liquor Calcariae oxymuriaticae.
citratis kalici	Potio Riverii.
hydratis kalici	Liquor Kali caustici.
muriatis ferrici spirituoso-aetherea	Spiritus muriatico-aether. martiat.
hydrargyrici corrosivi	Liquor Hydrarg. muriat. corrosivi.
oxymuriatis calcici	Calcariae oxymuriaticae.
subacetatis plumbici	Acetum saturninum.
Spiritus sulfuratus Beguini	Liquor Ammonii sulfurati fumans.
Subbisulphuretum Stibii	Sulphur stibiatum aurantiacum.
Subacetas Cupri	Aerugo.
Plumbi liquidus	Acetum plumbicum.
dilutus	Aqua plumbica.
Subboras Sodae s. natricus	Borax.
Subcarbonas Ammoniae	Ammonium carbonicum.
pyro-oleosus	pyro-oleosum.
ferroso-ferricus	Ferrum carbonicum.
Magnesiae	Magnesia carbonica.
kalicus / Potassae	Kali carbonicum.
natricus / Sodae	Natrum carbonicum.
Subchloruretum Calcis liquidum	Liquor Calcariae oxymuriaticae.
Sodae liquidum	Natri oxymuriatici.
Submurias ammoniaco-hydrargyricus	Hydrarg. ammoniato-muriaticum.
Hydrargyri	muriatic mite.
praecipitatus	praecipitatum.
sublimatus	mite.
Subnitras bismuthicus	Bismuthum nitricum praecipitatum.
Subsulphas Cupri et Ammonii	Cuprum sulphurico-ammoniatum.
Hydrargyri flavus	Turpethum minerale.
Succinas Ammoniae liquidus / pyro-oleos. aquos	Liquor Ammonii succinici.
Sulphas aluminico-kalicus c. aqua	Alumen.
ammonicus cupratus	Cuprum sulphurico-ammoniatum.
cinchonicus	Cinchonium sulphuricum.
cupricus	Cuprum sulphuricum.
ammoniacalis	sulphurico-ammoniatum.

Sulphas Ferri protoxydi ferrosus c. aqua	Ferrum sulphuricum.
kalico-aluminicus	Alumen.
kalicus, Lixivae, Potassae	Kali sulphuricum.
Magnesiae s. magnesicus	Magnesia sulphurica.
natricus, Sodae	Natrum sulphuricum.
quinicus	*Chinium sulphuricum.*
strychnicus	*Strychnium sulphuricum.*
superammoniaco-cupricus, triammoniaco-cupricus	Cuprum sulphurico-ammoniatum.
Sulphas zincicus	Zincum sulphuricum.
Sulphuretum Antimonii et Potassae	Hepar Antimonii.
praeparatum	Stibium sulphuratum nigrum.
praecipitatum flavum	Sulphur stibiatum aurantiacum.
rubrum	rubeum.
Arsenici flavum	Arsenicum sulphuratatum flavum.
rubrum	Auripigmentum.
Calcariae s. Calcii	Calcaria sulphurata.
et Stibii	stibtato-sulphurata.
Calcii s. sulphate calcico	sulphurata.
Carbonei	Alkohol Sulphuris.
Ferri	Ferrum sulphuratum.
Hydrargyri nigrum	Hydrargyrum sulphuratum nigrum.
et Stibii	stibiato-sulphuratum.
rubrum	Cinnabaris.
Kalii, Lixivae, Potassae	Kali sulphuratum.
Stibii nigrum s. nativum.	Stibium sulphuratum nigrum.
Superioduretum Kalii liquidum	Liquor Kali hydrojodici jodati.
Supermurias Hydrargyri	Hydrargyrum muriaticum corrosiv.
Superoxalas Potassae	Oxalium.
Superoxydum manganicum	Manganum oxydatum nativum.
Superstibias kalicus, Superstibiis kalicus	Stibium oxydatum album.
Supersulphas Aluminae et Potassae	Alumen.
Potassae	Kali sulphuricum acidulum.
Supertartras (Supertrartris) kalicus, Potassae	Tartarus depuratus.

T.

Tartras (Tartris) Antimonii, Antimonii et Potassae	Tartarus stibiatus.
kalico-ammoniatus	ammoniatus.

Tartras kalico-ferricus	Tartarus martiatus.
ferrosus	
natricus	natronatus.
stibiatus	stibiatus.
stibicus	
kalicus	
Lixivae	. . Kali tartaricum.
Potassae	
Potassae acidul.	. Tartarus depuratus.
et Amm.	ammoniatus.
et Sodae	natronatus.
ferricus	martiatus.
stibiatus	stibiatus.
potassicus	. Kali tartaricum.
sodico-potassic.	. Tartarus natronatus.
Trisulphuretum Kalii c. sulphate kalico .	. Kali sulphuratum.

Die neue Preussische Pharmacopöe ändert in der bisherigen chemischen Nomenclatur folgendes:

Aeltere Benennungen:	Neuere Benennungen
Acidum hydrocyanicum.	Acidum hydrocyanatum.
Acetum destillatum.	Acetum purum.
Acetum plumbicum.	Liquor Plumbi hydrico-acetici.
Acidum muriaticum.	Acidum hydrochloratum.
Aether sulphuricus.	Aether.
Ammonium carbonicum.	Ammoniacum carbonicum.
Ammonium muriaticum.	Ammoniacum hydrochloratum.
Ammonium muriaticum ferruginosum.	Ammoniacum hydrochloratum ferratum.
Aqua oxymuriatica.	Liquor Chlori.
Aurum muriaticum.	Auro-Natrium chloratum.
Baryta muriatica.	Baryum chloratum.
Bismuthum nitricum praecipitatum.	Bismuthum hydrico-nitricum.
Calcaria usta.	Calcaria.
Chinium muriaticum.	Chinium hydrochloratum.
Calorum Calcariae.	Calcaria hypochlorosa.
Crystalli Tartari.	Tartarus depuratus crystallisatus.

Aeltere Benennungen:	Neuere Benennungen:
Cuprum sulphurico-ammoniatum.	Ammoniacum cuprico-sulphuricum.
Ferrum muriaticum oxydulatum.	Ferrum chloratum.
Ferrum oxydatum fuscum.	Ferrum hydricum.
Ferrum sulphuricum crystallisatum.	Ferrum sulphuricum purum.
Flores Sulphuris.	Sulphur sublimatum.
Globuli Tartari ferruginosi seu martiati.	Ferro-Kali tartaricum.
Hydrargyrum ammoniato-muriaticum.	Hydrargyrum amidato-bichloratum.
Hydrargyrum muriaticum corrosivum.	Hydrargyrum bichloratum corrosivum.
Hydrargyrum muriaticum mite.	Hydrargyrum chloratum mite.
Hydrargyrum oxydatum rubrum praeparatum.	Hydrargyrum oxydatum rubrum.
Hydrargyrum stibiato-sulphuratum.	Hydrargyrum et Stibium sulphurata.
Kali carbonicum e cineribus clavellatis.	Kali carbonicum depuratum.
Kali carbonicum e Tartaro.	Kali carbonicum purum.
Kali causticum fusum.	Kali hydricum fusum.
Kali causticum siccum.	Kali hydricum siccum.
Kali ferruginoso-hydrocyanicum.	Ferro-Kalium cyanatum flavum.
Kali hydroiodicum.	Kalium iodatum.
Kali muriaticum oxygenatum.	Kali chloricum.
Kali sulphuratum.	Kalium sulphuratum.
Kali sulphuratum pro Balneo.	Kalium sulphuratum pro balneo.
Liquor Ammonii acetici.	Liquor Ammoniaci acetici.
Liquor Ammonii anisatus.	Liquor Ammoniaci anisatus.
Liquor Ammonii carbonici.	Liquor Ammoniaci carbonici.
Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi.	Liquor Ammoniaci carbonici pyro-oleosi.
Liquor Ammonii caustici.	Liquor Ammoniaci caustici.
Liquor Ammonii succinici.	Liquor Ammoniaci succinici.
Liquor Ferri muriatici oxydati.	Liquor Ferri sesquichlorati.
Liquor Ferri muriatici oxydulati.	Liquor Ferri chlorati.
Liquor Ferri oxydati hydrato-acetici.	Ferrum hydrico-aceticum in Aqua.
Liquor Ferri oxydati hydrati.	Ferrum hydricum in Aqua.
Liquor Hydrargyri muriatici corrosivi.	Liquor Hydrargyri bichlorati corrosivi.
Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati.	Liquor Hydrargyri nitrici.
Liquor Kali caustici.	Liquor Kali hydrici.
Liquor Natri caustici.	Liquor Natri hydrici.
Liquor Stibii muriatici.	Liquor Stibii chlorati.
Magnesia carbonica.	Magnesia hydrico-carbonica.
Natrum muriaticum.	Natrium chloratum.
Spiritus acetico-aethereus.	Spiritus Aetheris acetici.
Spiritus muriatico-aethereus.	Spiritus Aetheris chlorati.

Aeltere Benennungen:	Neuere Benennungen:
Spiritus Nitri fumans.	Acidum nitricum fumans.
Spiritus sulphurico-aethereus.	Spiritus aethereus.
Spiritus sulphurico-aethereus martiatus seu ferruginosus.	Spiritus Ferri chlorati aethereus.
Stibium oxydatum-album.	Kali stibicum.
Sulphur stibiatum aurantiacum.	Stibium sulphuratum aurantiacum.
Sulphur stibiatum rubeum.	Stibium sulphuratum rubeum.
Tartarus depuratus.	Tartarus depuratus pulveratus.
Tartarus natronatus.	Natron-Kali tartaricum.
Tartarus stibiatus.	Stibio-Kali tartaricum.

Die specifischen Gewichte der flüssigen Arzneimittel nach der sechsten Ausgabe der Preussischen Pharmacopöe.

(Vergleiche Pag. 538.)

Acetum concentratum	= 1,040.
Acidum hydrochloratum	= 1,120.
Acidum nitricum	= 1,200.
Acidum phosphoricum	= 1,130.
Acidum sulphuricum rectificatum	= 1,845.
Aether	= 0,725.
Aether aceticus	= 0,885 ad 0,890.
Liquor Ammoniaci acetici	= 1,035.
Liquor Ammoniaci caustici	= 0,960.
Liquor Ammoniaci succinici	= 1,050 — 1,055.
Liquor Ferri acetici	= 1,140 — 1,145.
Liquor Ferri sesquichlorati	= 1,535 — 1,540.
Liquor Hydrargyri nitrici	= 1,100.
Liquor Kali acetici	= 1,175 — 1,180.
Liquor Kali carbonici	= 1,330 — 1,335.
Liquor Plumbi hydrico-acetici	= 1,235 — 1,240.
Mixtura sulphurica acida	= 1,005 — 1,010.
Spiritus aethereus	= 0,810 — 0,815.
Spiritus Aetheris acetici	= 0,845 — 0,850.
Spiritus Aetheris chlorati	= 0,815 — 0,820.
Spiritus Aetheris nitrosi	= 0,820 — 0,825.
Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii	= 0,808 — 0,810.
Spiritus Vini alcoholisatus	= 0,810 — 0,813.
Spiritus Vini rectificatus	= 0,897 — 1,900.
Tinctura Opii crocata	= 1,017 — 1,020.
Tinctura Opii simplex	= 0,977 — 0,980.