sich größtentheils wieder aus; nach Lassaigne (J. d. Ch. med. Avr. 1836. S. 177) lösen jedoch 100 Th. W. von + 9 1,05 davon auf; Alkohol und noch mehr Äther lösen es leicht auf. In der Hitze kommt es in Fluß und verflüchtigt sich dann unzersetzt. Nach v. Bonsdorff verbindet sich das Quecksilberbromid mit electropositiven Brommetallen zu bromquecksilbersauren Brommetallen.

Beide Bromquecksilberpräparate sind den entsprechenden Chlorquecksilbersalzen so ähnlich, daß sie nur durch die Eigenschaft, bei Behandlung mit Chlor braunrothe Dämpfe von Brom zu geben, davon zu unterscheiden sind. Quecksilberbromid erleidet aber vom chromsauren Kali keine Veränderung, während Quecksilberchlorid aus seiner Lösung nach einiger Zeit gelblichroth gefällt wird. Man kann sich daher dieses Reagens bedienen, um Brom und Bromverbindungen auf Chlorgehalt zu prüfen. Will man z. B. wissen, ob Bromkalium nicht Chlorkalium oder Chlornatrium enthalte, so vermenge man das Salz mit gleichen Theilen Quecksilbervitriol und Braunstein und unterwerfe das Pulver in einem Kölbchen einer Sublimation. Wird jetzt der erhaltene Sublimat, mit einer Lösung von chromsaurem Kali betröpfelt, mit rothen Punkten gefärbt, so ist in dem Sublimat Quecksilberchlorid vorhanden. Das Reagens darf man aber nur in geringem Verhältnisse tropfenweise anwenden, um die rothen Punkte deutlich zu beobachten, weil bei einem Überschusse desselben die Farbenveränderung gelb ins Grüne und Blaue übergehend ausfällt. Die wässerige Auflösung des Quecksilberbromids bildet zwar mit Eiweiß gleich dem Quecksilbersublimat eine Verbindung; diese bleibt aber bei einer 30fachen Verdünnung der Lösung, bei welcher der Sublimat noch Trübung und Fällung erzeugt, aufgelöst.

Caffein. Caffeum.

In den Caffeebohnen findet sich ein eigenthümlicher Stoff, der sich daraus abgesondert darstellen läßt und den Namen Caffein, Caffeesubstanz erhalten hat. Man kann denselben sowohl aus dem gebrannten, als ungebrannten Caffee auf verschiedene Weise ausscheiden; die einfachste besteht in der von Runge zuerst angegebenen und dann von Pfaff (Schw. Jour. LXI. S. 487) verbesserten Methode. Roher, gröblich zerstoßener, arabischer Caffee oder Caffee von Portorico (damit der Caffee gepulvert werden kann, wird er vorher mit so viel Wasser, bis er bedeckt ist, übergossen, dann damit zum Sieden erhitzt und nun in gelinder Wärme unter stetem Umrühren beinahe ganz ausgetrocknet, welches nachher völlig in einem gelind erwärmten Ofen geschieht) wird durch Übergießen mit kochendem dest. Wasser, Stehenlassen in gelinder Digestionswärme, Auspressen der Flüssigkeit und Wiederholung dieser Arbeit erschöpft, wozu bei Anwendung von 6 Pfund Caffee 5 Ausziehungen, die 3 ersten mit 18 Pfund, die beiden letzten mit nur 9 Pf. Wasser, erforderlich sind. Sämmtliche zusammengegossene Auszüge werden nun zuerst nach dem Filtriren mit einer Auflösung von Bleizucker, dann, wenn

diese nichts mehr fällt, nach geschehener Filtration mit Bleiessig niedergeschlagen, und durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig zugesetzte Bleisalz aus der Flüssigkeit entfernt. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird jetzt bis zu 8 Pfund Rückstand verdunstet, die in der braun gewordenen Flüssigkeit befindliche freie Säure durch kohlens. Kali abgestumpft, wobei ein ziemlich reichlicher Niederschlag, zum größern Theil aus kohlens. Kalkerde, zum kleinern aus kohlens. Magnesia bestehend, niederfällt und nun die Flüssigkeit nach nochmaliger Filtration weiter bis zur Hälfte abgedampft, wobei sich noch ein Theil kohlens. Magnesia absetzt. Die so weit eingeengte Flüssigkeit ist nun mit gereinigter Kohle zu kochen, zu filtriren und nochmals abzudunsten, wo sich beim Erkalten das Caffein in etwas gefärbten, nadelförmigen Krystallen ausscheidet, welche durch Auflösen in Alkohol von 76 PC. und freiwilliges Verdunsten desselben in reinem weißem Zustande erhalten werden. Die Mutterlauge gibt beim weitern Abrauchen noch eine neue, auf dieselbe Weise zu reinigende Quantität.

Liebig und Wöhler (Annal. d. Ph. 1832. L. S. 17) kochen den mit Bleizucker gefällten Caffeeauszug so lange mit Bleioxydhydrat, bis eine neue hinzugefügte Portion desselben nicht mehr gelbbraun gefärbt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt ein bedeutender Antheil Caffein. Das zuerst krystallisirende Caffein ist stets etwas gefärbt. Man reinigt es auf die Weise, daß man es nochmals mit etwas Bleioxydhydrat und Knochenkohle kocht und dann krystallisiren läßt. Durch wiederholte Krystallisationen, welche seiner Schwerlöslichkeit in kaltem W. wegen sehr leicht vor sich gehen, und durch jedesmaliges starkes Auspressen zwischen Druckpapier erhält man es blendend weiß und von reinem Seidenglanze. Nach Döbereiner (Handbuch der pharm. Ch. S. 525) wird das Caffein vorzüglich leicht krystallisirt erhalten, wenn man das Evaporat mit Alkohol behandelt, wodurch das Caffein aufgelöst und von einer Portion Schleim, der der Krystallisation desselben hinderlich ist, befreit wird. Aus der alkoholischen Auflösung krystallisirt das Caffein leicht in der ihm eigenen Form. Es läßt sich nach Zenneck Caffein auch dadurch erhalten, daß man Caffeepulver sowohl von ungeröstetem, als auch geröstetem Caffee, mit gleich viel feinem Glaspulver zu besserer Zertheilung vermengt, zwischen 2 Uhrgläsern mittelst der Lampe in einem Sandbade erhitzt, wo sich das Caffein krystallinisch, aber mit brenzlichem Öl verunreinigt, an das obere Uhrglas absetzt. Oder anstatt den Caffee unmittelbar der Sublimation zu unterwerfen, kann man auch denselben (gepulvert) mit heißem Wasser oder mit Alkohol oder mit Essigs. ausziehen, und das abgedampfte Extrakt der Sublimation mit Glaspulver unterwerfen. Am meisten Caffein wird erhalten, wenn man den wässerigen Auszug nach Behandlung mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff (und Filtration) verdampft und der Sublimation unterwirft.

Das gereinigte Caffein stellt eine lockere Masse von biegsamen, weißen, nur in größern Massen einen höchst schwachen Stich ins Grünliche habenden, seidenglänzenden Nadeln dar, im äußern Ansehen sehr den

durch Sublimation gewonnenen Benzoeblumen ähnlich. Die durch Sublimation gewonnenen Krystalle erscheinen zum Theil in der Form von haarförmigen Nadeln und sind mit etwas brenzlichem Öl verbunden. In verschlossenen Gefäßen läßt es sich sublimiren; ist ihm durch Erhitzen sein Krystallwasser entzogen worden, so ist es ganz glanzlos und läßt sich leicht zu einem zusammenhängenden Pulver zerreiben, was vorher nicht gut geschehen kann. Es ist geruchlos, hat aber einen reinen, nicht widrig bittern Geschmack. Es ist in kaltem Wasser wenig — nach Pfaff lösen 50 Th. W. bei mittlerer Temp. 1 Th. Caffein auf — bedeutend in kochendem Wasser, und auch in Alkohol auflöslich. Es besitzt keine alkalische Reaktion, löst sich zwar in Säuren auf, neutralisirt dieselben aber nicht. Es ist die stickstoffreichste, vegetabilische Substanz, die bekannt ist und seine chemische Constitution scheint der des Harnstoffs am nächsten zu kommen. Nach Liebig und Wöhler ist es zusammengesetzt aus 49,79 Kohlenstoff, 5,08 Wasserstoff, 28,83 Stickstoff und 16,30 Sauerstoff, so daß das Caffein nach folgendem Atomenverhältnisse zusammengesetzt ist: 4 At. Kohlenst., 5 At. Wasserst., 2 At. Stickst., 1 At. Sauerstoff.

Die Caffeebohnen enthalten nach Pfaff noch 2 Säuren (in Verbindung mit Kalk- und Talkerde), deren eine er aromatische Caffeesäure, die andere Caffee-Gerbestoffsäure nennt. Beide sind in dem Niederschlag enthalten, den Bleizucker im Caffeedecoct hervorbringt. Die aromatische Caffeesäure kann krystallisirt erhalten werden, röthet Lakmus und neutralisirt die Basen vollständig. In ihrer Zusammensetzung kommt sie der Äpfelsäure am nächsten, von der sie sich aber durch den eigenthümlichen aromatischen Geruch, den sie bei ihrer Verflüchtigung verbreitet, schon hinlänglich unterscheidet. Das Aroma, welches der Caffee beim Rösten verbreitet, rührt von der Zersetzung der aromatischen Caffeesäure in der Hitze her. Die Caffeegerbestoffsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden; sie hat einen sehr sauern und dabei zusammenziehenden Geschmack ohne alle Bitterkeit, ist in Wasser und absolutem Alkohol auflöslich, färbt die Eisensalze smaragdgrün, und schlägt Eiweiß in Flocken nieder, wobei sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit grasgrün färbt. Die übrigen Bestandtheile der Caffeebohnen sind: ein weißes, geschmackloses, ganz reinem Talg ähnliches Fett, welches 12 PC. beträgt und durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann, dann enthalten sie 118 PC. eigenthümliches lichtbraunes Harz von specifischem Geruch, und außerdem Eiweiß, Schleim, Faserstoff, auch etwas Gallussäure und Zucker. Das über Caffeebohnen abgezogene Wasser hat den eigenthümlichen, nicht starken Geruch der Bohnen, opalisirt etwas, gibt aber kein ätherisches Öl zu erkennen. Die Abkochung des Caffees färbt sich an der Luft grün; abgekochte Caffeebohnen, die noch mit Feuchtigkeit bedeckt sind, nehmen eine grasgrüne Farbe an. Pfaff leitet die grüne Farbe von der in den Caffeebohnen enthaltenen Gallussäure ab, welche durch das freie kohlensaure Natrum im Eiweiß grün gefärbt werde.

Wird der Caffee gebrannt, so schwillt er auf; er knistert, wird braungelb; die Saamendecke, welche die Bohnen umgibt, löst sich ab, und da sie

sehr dünn ist, kann sie vom leichtesten Hauche hinweggeführt werden. Der geröstete Caffee verbreitet den aromatischen, angenehmen Geruch, der von der Zersetzung der aromatischen Caffeesäure herrührt. Bei fortwährender Einwirkung der Wärme ist der aufsteigende Dampf dichter, und die Bohnen erhalten eine braune Farbe, auch ändert sich der Geruch und wird schwach empyreumatisch. Der Caffee schwitzt, erscheint auf der Oberfläche ölicht, hört auf zu dampfen und verkohlt sich endlich ganz. Das Rösten entwickelt übrigens nicht allein das Aroma, sondern ändert auch die übrigen Bestandtheile des Caffees mehr oder weniger; so findet sich in der Abkochung des gerösteten Caffees auch Gerösstoff, der in dem ungebrannten Caffee nicht enthalten ist. Das Caffeearom erhielt Zenneck (B. Rep. 37. B. S. 347) in aufgelöster Gestalt, als er gerösstetes Caffeepulver ohne oder mit Zusatz von ein wenig Wasser in einem Sandbade bei sehr mäßiger Hitze und unter mehrmaligem Auflockern des Pulvers destillirte und das Destillat auffing; besser ist es noch, die Destillation des Caffeepulvers mit aufgelöster Weinsteinsäure oder Phosphors. vorzunehmen, wo das Aroma reiner auftritt. Das erhaltene Destillat ist mit Essigsäure verunreinigt, diese wird durch Kochen der Flüssigkeit mit Kupferoxyd und nachherige Destillation entfernt, wo dann die das Aroma aufgelöst enthaltende Flüssigkeit ganz wasserhell erscheint. Sie hat einen bittern, nicht scharfen Geschmack und verhält sich gegen Lakmus- und Curcumäpapier völlig indifferent. Das Aroma ist auflöslich in Wasser, Alkohol und Äther, indem es sich mittelst dieser Flüssigkeiten theils durch Infusion, theils durch Destillation aus gebranntem Caffee ausziehen läßt. In der gerösteten Caffeebohne erhält es sich zwar lange Zeit; aber in Verbindung mit Wasser zersetzt es sich nach einiger Zeit und schimmelt. Nach Lampadius (Erdm. Journ. XIII S. 1) ist das Aroma des Caffees eine sich bei der Röstung desselben erzeugende brenzlich aromatische Caffeesäure, die er aus dem in einer Retorte mit angefügter Vorlage bei fortgesetztem Schütteln bis zum Gelbbraunen gerösteten Caffee darstellte. Sie war frei von Ammoniak und von Essigsäure; wird aber der Caffee bis zum Schwarzbraunen geröstet, so ist in dem Destillat auch freie Essigsäure, essigs. Ammoniak und brenzliche Öltheile enthalten. Diese brenzlich aromatische Caffeesäure ist völlig klar, von angenehm aromatischen, dem röstenden Caffee ähnlichen Geruche, bitterlich aromatischem Geschmack und röthet stark Lakmus. Dr. Weis (Ph. Centr. B. 1832. S. 60) wollte die Erfahrung gemacht haben, daß der Dunst des gerösteten Caffee eines der wirksamsten Mittel sey, um animalische und vegetabilische Effluvien nicht nur für den Geruch unschädlich zu machen, sondern auch völlig zu zerstören. Lampadius (am oben angef. O.) bestätigte diese Angabe. Dr. Schweizer (Pogg. Ann. S. 380) zeigte aber, daß das Caffeeempyreuma nicht zerstörend (neutralisirend), sondern nur einhüllend für Gerüche wirkt, und in dieser Eigenschaft zwar dem Empyreuma von röstenden Wachholderbeeren, Eicheln und Getreide voranstehe, dagegen vom Empyreuma des brenzlichen Holzessigs noch übertroffen werde.

Calcaria. Calcia. Kalkerde. Kalk.

Die Kalkerde findet sich in der Natur überaus häufig in allen 3 Naturreichen, doch nie rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren, namentlich mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphors., ferner auch mit Kieselerde vereinigt und mit dieser viele Steine constituirend. Hie und da hat man jedoch auch reine Kalkerde angetroffen; so berichtet Wallerius, daß sich an den Küsten von Marokko reine Kalkerde mit Natrum vorgefunden habe, und Monnet erwähnt, daß die Vulkane in Ober-Auvergne sie ausgeworfen haben, in welchen Fällen wohl unterirdische Feuer die Entstehung dieser Erde veranlassen, indem sie die in der natürlichen kohlens. Kalkerde enthaltene Säure verflüchtigen.

Die Darstellung der Kalkerde geschieht im Großen aus dem gemeinen Kalkstein, der in eigenen Öfen (Kalköfen), welche sehr stark ziehende Windöfen, stehende oder liegende sind, einer hohen Temp., um die Kohlens. auszutreiben, ausgesetzt wird. Die durch die Hitze aus dem Kalkstein entbundene Säure wird hiebei gleich bei ihrem Auftreten durch die Luft von der Oberfläche des Kalks entfernt; denn, wenn dieses nicht geschähe, würde sie durch ihren Druck die Entwicklung der noch gebundenen Kohlensäure hindern. Noch leichter erfolgt die Entbindung der Kohlensäure, wenn Wasserdämpfe über den bis zum Glühen erhitzten Kalk streichen können. Ist das Brennen des Kalks gehörig geschehen, so muß derselbe gleichförmig von der Wirkung des Feuers getroffen worden seyn, so daß die einzelnen Stücke nicht etwa nur auf der Oberfläche, sondern durch und durch gebrannt worden sind. War das Feuer nicht stark genug, so brennt er sich nur zu einem basischen Carbonate, indem er nur die Hälfte seiner Kohlensäure verliert. Dieß geschieht vorzüglich dann leicht, wenn man den Kalkstein zwischen Kohlen nur der Rothglühhitze aussetzt, wo er 28 PC. seiner Kohlensäure zurück behält; ja der gar gebrannte Kalk nimmt, wie Fuchs gefunden hat, zwischen rothglühenden Kohlen eben so viel Kohlensäure wieder auf, als der Kalkstein unter denselben Umständen verliert.

Zu den meisten pharmaceutischen Arbeiten kann der in den Kalkbrennereien aus dem gemeinen Kalkstein dargestellte Kalk gebraucht werden; zu genauen chemischen Versuchen muß man ihn selbst aus Kreide, Marmor, Kalkspath oder Austerschalen darstellen, wobei der weiße Marmor den besten Muschelschalen vorzuziehen ist, da der Kalk aus letzteren immer etwas Schwefelcalcium enthält. Das Brennen des Marmors kann in einem Tiegel (oder statt dessen in einem Blumenasch) geschehen, in welchen man den in gröbliche Stücken zerschlagenen Marmor einlegt und ihn nach und nach bis zum anfangenden Weißglühen erhitzt. Zweckmäßig ist es hiebei, wenn der Tiegel am Boden durchlöchert ist, damit vom Roste des Ofens aus Luft einstreichen kann; ist dieß aber nicht der Fall, so muß fortwährend zwischen die Marmorstücke Luft eingeblasen werden; auch tröpfle man von Zeit zu Zeit etwas Wasser auf den glühenden Inhalt des Tiegels und unterhalte dabei das Feuer bei dem angezeigten Grade so lange, bis eine herausgenommene Probe des

Kalks nach dem Erkalten mit Wasser sich lebhaft erhitzt und zu einem weißen Pulver zerfällt, welches vom Wasser ohne Brausen aufgelöst wird. Man lasse dann das Feuer ausgehen und bewahre den Kalk in einem vor dem Zutritt der Feuchtigkeit und der Kohlensäure geschützten Raum auf. Es kann aber auch der Kalk durch einen zu heftigen Feuergrad eine fehlerhafte Beschaffenheit annehmen, die man mit dem Namen des todtgebrannten Kalks bezeichnet. Derselbe enthält keine Kohlensäure, ist nicht ätzend, ist geschmacklos, erhitzt sich nicht mit Wasser, löst sich aber allmählig darin auf. Fuchs (Rep. B. 45. S. 29) bemerkt, daß, wenn das durch Austrocknen des Kalkbreis an der Luft entstandene Hydro-Carbonat des Kalkes stark ausgeglüht wird, die Theile des Kalks etwas zusammenbacken und derselbe sich nicht mehr, wie gewöhnlich, mit Wasser löscht, sondern nur sehr langsam und ohne bedeutende Erhöhung der Temperatur zu einem sandartigen Pulver löscht, welches sich erst nach längerer Zeit etwas feiner zertheilt. Es scheint demnach, daß die Theile des Kalks in der Lage, welche sie bei der Bildung des Hydro-Carbonats angenommen haben, sich beim Ausglühen einander mehr nähern, als gewöhnlich, so daß dann das Wasser nicht mehr so leicht zwischen sie eindringen kann. In diesen Zustand kann vielleicht der Kalk auch bisweilen unter andern Umständen kommen und sich in todtgebrannten Kalk verwandeln. Buchholz erhielt aus reinen Austerschalen durch starkes Brennen todtgebrannten Kalk; übrigens ist es auch bekannt, daß sich der Muschelkalk selten so gut löschen läßt, wie der Bergkalk. Vielleicht ist der kohlensaure Kalk in den Muscheln, und überhaupt in den organischen Körpern ganz anders gestaltet, als im Mineralreiche. Auch solche Kalkarten, welche viel Kiesel- und Thonerde enthalten, werden bei hoher Temperatur leicht todtgebrannt; in diesem Fall scheint aber die Kalkerde mit den andern Erden in innige Verbindung zu treten und dadurch unauflöslich im Wasser zu werden. Wird der kohlensaure Kalk im gepulverten und fest zusammengedrückten Zustande gleich anfangs bis zum Weißglühen erhitzt, so erweicht er, zieht sich zusammen und kann dann nur schwer entkohlensäuert werden.

Die von der Kohlensäure befreite reine Kalkerde besitzt ein größeres Volumen, als der Kalkstein vor dem Brennen hatte; sie heißt jetzt lebendiger, ungelöschter, auch gebrannter, ätzender Kalk (Calx viva, non extincta, usta) und stellt eine weiße, erdartige, leichte, zerreibliche Masse von 2,3 sp. G. dar. Ihr Geschmack ist scharf ätzend alkalisch und sie zeigt alkalische Eigenschaften, weshalb sie auch den alkalischen Erden beigezählt, von Einigen sogar selbst den Alkalien zugesellt wird. Sie äußert auf die thierische Organisation sehr zerstörende Wirkungen, daher werden auch Leichen, bei denen man eine schnelle Zerstörung beabsichtigt, mit Kalk überschüttet. Sie gehört zu den sehr feuerbeständigen Substanzen und ist die strengflüssigste unter allen Erden; nur in der Flamme des Knallgasgebläses oder durch die mit Sauerstoffgas angefachte Flamme ist sie auf der Kohle in Fluß zu bringen, wobei sie ein herrliches, rothes Licht verbreitet. Gießt man auf gebrannten Kalk ungefähr ¼ seines Gewichts Wasser, so saugt er dieses unter Entstehung

eines lebhaften Geräuschs sofort ein, und es wird mit ihm fest. Darauf wird der Kalk allmählig heiß, und die Hitze steigt bisweilen so hoch, daß davon brennbare Körper, wie Schwefel und Schießpulver in Entzündung gerathen. Bei großen Quantitäten Kalk ist im Finstern auch ein Leuchten zu bemerken; selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis auf 80° R. Ein Theil des Wassers entbindet sich als sichtbarer Dampf, der zugleich viel Kalk mit fortreißt, von welchem der eigenthümliche Geruch herrührt, der sich dabei verbreitet, und der Kalk zerfällt nun zu einem sehr feinen Staube (Staubkalk, Mehlkalk). Als Westrumb (Handb. d. Apothekerk. 2. B. S. 137) mehrere Pfund frisch gebrannten Kalk an einem finsteren Ort mit Wasser löschte, entwickelte sich beim Umrühren aus dem Kalk eine helle Flamme. Die Erhitzung, welche hier eintritt, rührt daher, daß das Wasser, indem es mit dem Kalk in Verbindung tritt, seine gebundene Wärme fahren läßt; man nennt diese Operation das Löschen des Kalks (Extinctio calcis) und den zerfallenen Kalk gelöschten Kalk (Calx extincta) Kalkhydrat. Dieses Kalkhydrat (Hydras calcariae) wird nach der bair. Phar. zum pharmaceutischen Gebrauch vorräthig gehalten und zu diesem Zweck 1 Theil gebrannter Kalk allmählig mit ½ Th. Wasser besprengt, und das entstandene Pulver sogleich, nachdem es erkaltet ist, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Es stellt ein zartes, weißes Pulver dar, das sich mit Wasser nicht weiter erhitzen darf. Behandelt man den zerfallenen Kalk mit mehr Wasser, so verwandelt er sich in einen Teig, Brei oder in eine dickliche Flüssigkeit, in welchen Zuständen er zu verschiedenen technischen Zwecken verwendet wird. Beim Löschen des Kalks bemerkt man oft den Unterschied, daß der eine mehr, der andere weniger Wasser verschluckt, jener stärker, dieser weniger sich erhitzt, jener mehr aufgeht, als dieser, jener einen sehr schlüpfrigen, dieser einen viel weniger schlüpfrigen Teig bildet, weswegen man jenen auch fetten, diesen dagegen magern Kalk nennt. Dieser Unterschied rührt zum Theil von der Structur und zum Theil von der Mischung des Kalksteins her, hauptsächlich von den verschiedenen Quantitäten von Thon, welcher dem Kalkstein gewöhnlich beigemengt ist. Der gebrannte Kalk zerfällt, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nach und nach von selbst, bekommt anfangs Risse und zerfällt endlich zu Staubkalk. Dieß geschieht vermöge des in der Luft enthaltenen Wassers, wobei der Kalk auch wieder Kohlensäure aufnimmt, jedoch sich, den Erfahrungen Fuchs zufolge, auch längere Zeit der Luft ausgesetzt, nicht wieder vollkommen damit sättigt, sondern in eine Verbindung von kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat, also in ein Kalk-Hydrocarbonat verwandelt wird. In alten Mauern findet sich zwar unter dem Mörtel mit Kohlensäure vollkommen gesättigter Kalk, allein bei der Mörtelbildung, wo die Kohlensäure nicht bloß in Gasform, sondern auch mittelst Wasser zugeführt wird, wirken andere Ursachen; überhaupt zieht der Kalk viel schneller Kohlensäure aus der Luft an, wenn er im teigartigen Zustande der Luft ausgesetzt wird. Läßt man Kalkbrei in dünnen Lagen an der Luft austrocknen, so verwandelt er sich in kurzer Zeit in ein Hydrocarbonat, was in seiner Mischung von dem

oben erwähnten wenig abweicht. Der Kalkbrei hält das Wasser sehr stark zurück, und zwar um so stärker, je feiner er ist; er trocknet daher auch nur sehr langsam aus, wobei er stark schwindet und viele Risse bekommt. Wirkt bei abgehaltener Luft zugleich ein angemessener Druck mit, so erlangt das trockne Hydrat eine solche Consistenz, daß es dem Marmor wenig nachgibt. Das Kalkhydrat kann auch in Krystalle gebracht werden; es besteht aus 1 At. Kalkerde und 1 At. Wasser. In schwacher Glühhitze verliert es sein Wasser und kehrt in den Zustand der gebrannten Kalkerde zurück.

Das Kalkhydrat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 6 bis 700 Theilen Wasser auf, von kochendem Wasser erfordert es dagegen 1100 bis 1200 Theile. Die Auflösung des Kalkhydrats heißt Kalkwasser (Aqua calcis, Aqua calcariae); die Anfertigung desselben geschieht am besten dadurch, daß man frisch gebrannten Kalk zuerst in Kalkhydrat durch Besprengen mit Wasser verwandelt, dieses dann mit 30 bis 50 Theilen Wasser (Regen- oder Flußwasser) anrührt und die milchige Flüssigkeit, Kalkmilch genannt, unter öfterm Umrühren ungefähr 48 Stunden ruhig stehen läßt, hierauf die klare Flüssigkeit abgießt und in einer vor dem Zutritt der Luft verwahrten Flasche aufbewahrt. Das rückständige Kalkhydrat kann zu mehrmaliger Bereitung des Kalkwassers benutzt werden, indem das Abgegossene immer wieder durch eine neue Quantität Wasser ersetzt wird, bis der größere Theil des Kalks aufgelöst ist. Das Kalkwasser ist vollkommen klar und durchsichtig, hat einen schrumpfenden, schwach alkalischen Geschmack, färbt das Kurkumäpapier braun, den Veilchensaft grün und ertheilt dem durch Säuren gerötheten Lakmuspapier die blaue Farbe wieder. Wird das Kalkwasser unbedeckt dem Zutritt der freien Luft ausgesetzt, so bildet sich bald auf der Oberfläche desselben ein Häutchen von kohlensaurer Kalkerde, das allmählig dicker wird und zu Boden sinkt. An die Stelle desselben erzeugt sich sofort ein neues, und dieses dauert so lange, bis aller im Kalkwasser enthaltene Kalk niedergefallen, und das Wasser geschmacklos geworden ist. Diese Kalkhäutchen werden Kalkrahm (Cremor calcis) genannt. Kalkwasser mit kohlensaurem Gas oder kohlens. Wasser gemischt, trübt sich sogleich stark und läßt den Kalk als ein weißes Pulver niederfallen. Ist das zur Sättigung erforderliche Verhältniß genau getroffen worden, so ist das Kalkwasser wieder zu gewöhnlichem Wasser geworden. Tröpfelt man dagegen wenig Kalkwasser in kohlensaures Wasser, so entsteht zwar im Augenblick des Eintröpfelns eine Trübung, die aber sogleich wieder verschwindet, und wenn nicht zu viel Kalkwasser zugegossen worden, so wird das Wasser vollkommen klar bleiben. Es ist dieß eine Auflösung der kohlens. Kalkerde in kohlens. Wasser, die sich aber, so wie daraus die Kohlens. durch Stehenlassen des Wassers an der Luft oder beim Aufkochen entweicht, trübt und kohlens. Kalk fallen läßt. Auch wenn dem Kalkwasser etwas kohlensaure Alkaliauflösung zugesetzt wird, scheidet sich kohlens. Kalk aus. Unterwirft man das Kalkwasser der Destillation, so geht das Wasser über, und die Kalkerde bleibt rein zurück; doch kann das übergehende Wasser etwas Kalk mechanisch mit überführen. Wird Kalkwasser aus einer Retorte bis zur

Hälfte abgezogen, so krystallisirt aus der rückständigen Flüssigkeit, wenn solche langsam erkaltet, Kalkhydrat in kleinen nadelförmigen Krystallen heraus. Beim Verdunsten des Kalkwassers unter der Glocke der Luftpumpe krystallisirt das Kalkhydrat in regelmäßigen 6seitigen Prismen, die aus 76 Kalk und 24 Wasser bestehen. Ein gutes unverdorbenes Kalkwasser ist an den angegebenen Eigenschaften, so wie an dem reichlichen rothgelben Niederschlag zu erkennen, den es in der Auflösung des Quecksilbersublimats erzeugt. Um es immer gleich stark zu haben, kann man etwas Kalkhydrat in die Flasche thun, und beim jedesmaligen Gebrauch das klare Wasser von oben mit einem Heber abnehmen; es wird dadurch der sich durch den Zutritt der Kohlensäure etwa ausscheidende Kalk sogleich wieder ersetzt. Der Alkohol trübt das Kalkwasser stark, da die Kalkerde nur unbedeutend sich in demselben auflöst. Wird Alkohol über Kalk destillirt, so nimmt er etwas davon mit herüber, und wenn man diesen kalkhaltigen Alkohol noch wiederholt für sich destillirt, so geht der Kalk jedesmal in die Vorlage über, ohne die geringste Spur in der Retorte zurückzulassen. Die Kalkerde besteht aus 1 At. Kalcium und 1 At. Sauerstoff. Sie hat mit der Baryterde viele Ähnlichkeit, ist aber in Wasser weit schwerer auflöslich, als diese, und gibt mit Schwefelsäure ein in 500 Theilen Wasser auflösliches Salz, das von Barytwasser, so wie von jedem auflöslichen Barytsalz zersetzt und schwefelsaurer Baryt daraus gefällt wird; überdieß ist das aus Kalk und Salzs. entstehende Salz an der Luft leicht zerfließlich, während der salzsaure Baryt an der Luft unverändert bleibt.

Die chemisch reine Kalkerde löst sich in verdünnter Salzsäure vollständig ohne Brausen auf, und ohne irgend eine riechende Materie (Schwefelwasserstoffgas oder Blaus.) zu entwickeln, und die Auflösung darf weder von Blutlaugensalz blau oder sonst gefärbt, noch vom Ammoniak weiß gefällt werden. Um die Gegenwart von Baryt- oder Strontianerde in der Kalkerde zu entdecken, verwandelt man die Kalkerde in kohlensaure, löst sie in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, und glüht in einem Tiegel, bis die Bestandtheile der Salpetersäure ausgetrieben sind, kocht alsdann den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Da Baryt- und Strontianerde in Wasser weit löslicher sind, als Kalkerde, so werden sie hiebei vorzugsweise aufgelöst. Bei Vermischung der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure oder einem schwefels. Salz entsteht ein Niederschlag, wenn eine jener Erden vorhanden war, und kocht man schwefelsaure Strontianerde mit Wasser, so daß sich davon eine Auflösung bildet, und vermischt diese mit dem aus der zu untersuchenden Erde bereiteten Kalkwasser, so trübt es sich, wenn es Baryterde enthielt, bleibt aber klar, wenn es Strontianerde war.

Mit den Säuren bildet die Kalkerde die Kalksalze. Diese sind fast alle farblos, theils in Wasser auflöslich, theils unauflöslich oder schwerauflöslich, lösen sich aber alle in Salpetersäure auf. Die neutralen wässerigen Auflösungen der Kalksalze werden durch Kali und Natrum (nicht durch Ammoniak) zersetzt, so wie auch mittelst doppelter Verwandtschaft durch kohlensaure, borarsaure, phosphorsaure und weinsteinsaure Alkalien, unauflösliche oder schwer-

lösliche Kalksalze daraus gefällt werden. Aus nicht zu verdünnten Lösungen der Kalksalze fällt Schwefelsäure, so wie die aufgelösten schwefelsauren Salze, schwefelsaure Kalkerde, indem die Schwefelsäure den andern Säuren (mit Ausnahme der Kleesäure) in der Verwandtschaft zur Kalkerde vorgeht. Das empfindlichste Reagens auf Kalk und dessen Salze im gelösten Zustande ist aber die Sauerkleesäure und die löslichen sauerkleesauren Salze, sobald keine stärkern Säuren im freien Zustande vorhanden sind. Sauerkleesaures Kali-Ammoniak zeigt noch $\frac{1}{512000}$ salpeters. Kalk in einer Auflösung durch eine nach 5 Minuten entstehende geringe Trübung an.

Mit der Alaunerde geht die Kalkerde durchs Zusammenschmelzen eine Verbindung ein; die Verwandtschaft beider Erden zeigt sich auch dadurch, daß, wenn man eine Verbindung, in welcher Kalk- und Alaunerde aufgelöst ist, durch Ammoniak fällt, die Kalkerde, welche nicht durch Ammoniak fällbar ist, zum Theil mit der Alaunerde präcipitirt wird. Zur Kieselerde hat die Kalkerde ebenfalls eine große Anziehung; dessen ungeachtet, und obgleich Kalk und Kieselerde in ungeheuren Massen auf unserer Erde vorkommen, so daß man sie als die Hauptbestandtheile der festen Erdmasse ansehen kann, kommen beide doch nur selten allein in Verbindung vor, wie z. B. als Tafelspath, welches daher rührt, daß die Kieselerde ein vorzügliches Bestreben hat, sich mit zwei oder mehreren Basen zugleich zu verbinden; in solchen mehrfach zusammengesetzten Verbindungen, worin Thonerde und Eisenoxyd meistens zugleich vorhanden sind, kommt dann das Kalksilicat häufig vor. Kalk- und Kieselerde (Kalkhydrat mit Sand, oft auch Thon gemengt) geben das allgemein bekannte Baumaterial, den sogenannten Mörtel, der zur Verbindung der Bausteine dient, indem diese Mischung bald erhärtet, und viel zusammenhängender ist, als wenn Kalk allein angewendet wird. Fuchs unterscheidet 2 Arten von Mörtel, nehmlich den mechanischen und den chemischen. Bei jenem verbinden sich der Kalk und Sand bloß durch die Adhäsionskraft, bei diesem durch die chemische Anziehungskraft; doch scheint auch bei den erstern eine chemische Verbindung mit der Zeit, wenigstens zum Theil einzutreten, während sich das überschüssige Kalkhydrat allmählig mit Kohlensäure vereinigt, so daß der erhärtete Mörtel als ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und einem Zeolith zu betrachten ist, und die Festigkeit eines alten Mörtels mit seinem Kohlensäuregehalt im Verhältniß steht. Unter dem chemischen Mörtel (Wassermörtel) wird ein solcher verstanden, welcher unter Wasser gut anzieht und darin nach und nach steinhart wird. Der Zusatz zum Kalk muß aus solchen Silicaten bestehen, welche durch ihre chemische Verwandtschaft zu demselben wirken; man nennt sie auch Camente. Enthält der zu diesem Mörtel bestimmte Kalk keinen Thon, so wird ihm ein solcher Zuschlag durch eine feingepulverte Kieselthonverbindung gegeben.

Die Kalkerde ist für die Künste, Gewerbe und Ackerbau von der größten Wichtigkeit. Zu ihrer Hauptanwendung, nehmlich zum Bauen, braucht sie nicht den höchsten Grad der Reinheit zu besitzen, und es wird hier vorzüglich der blaulichgraue Kalkstein, der klingend und hart ist, vorgezogen. Als

Düngungsmittel wirkt sie zum Theil dadurch, daß sie als kohlens. Kalkerde ihren Gehalt an Kohlens. den Pflanzen als Nahrungsmittel abtritt, diese Gasart aber aus der Luft wieder einsaugt, und so den Pflanzen stets neuen Nahrungsstoff zuführt; bei einem andern Boden kann sie aber als gebrannte Kalkerde dadurch nützlich wirken, daß sie die darin enthaltenen unzersetzten organischen Stoffe auflöslich macht und sie dadurch in Nahrungsmittel überführt. Öfters wird auch der kohlensaure Kalk dadurch ein Beförderungsmittel der Vegetation, daß er in der Pflanze durch die Sauerkleesäure zersetzt und zur Bildung der mehlreichen Saamenkörner verwandelt wird. Die Kalkerde erleichtert auch die Oxydation mehrerer Metalle, verbindet sich mit ihren Oxyden durch das Zusammenschmelzen und gibt gefärbte Gläser. Borax löst den Kalk leicht zu einem klaren Glase auf, den kohlensauren unter Aufbrausen. Auch auf nassem Wege verbindet sie sich mit mehreren Oxyden. Mit den fetten Ölen verbindet sich die Kalkerde zu seifenartigen Zusammensetzungen oder zur Kalkseife. Der reine Kalk scheint verschiedenen Modificationen zu unterliegen. So ist nach Winterl (Schusters Syst. d. dual. Ch. S. 106) der bei der Destillation des essigsauren Kalks erhaltene Rückstand zum Theil mit den Wasserdämpfen flüchtig und reagirt in dieser Luftform (Kalkluft) gar nicht mehr. Er nennt diesen geschmacklosen Kalk entbasirten Kalk und bemerkt, daß solcher schon von Humbold (Zerlegung des Luftkreises S. 65) in den Gewitterregen gefunden worden ist. Auch den schon früher erwähnten todtgebrannten Kalk betrachtet Winterl als einen entbasirten Kalk, der die alkalische Reaktion verloren hat.

Die Kalkerde wird durch weißglühendes Kalium, durch Phosphor, durch Schwefel und durch Schwefelkohlenstoff zersetzt. Die metallische Grundlage derselben, das Calcium, kann auf dieselbe Weise dargestellt werden, wie das Baryum, wahrscheinlich auch durch Behandlung des Chlorcalciums mit Kalium in hoher Temperatur. Es verhält sich, wie das Baryum, ist aber noch weißer und glänzender, als dieses. An der Luft oxydirt sich das Calcium schnell wieder zu Kalkerde und löst sich in Wasser unter Abscheidung von Wasserstoffgas zu Kalkwasser auf.

Calcium und Schwefel verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit einander; die aus ihrer Vereinigung resultirende Verbindung des Schwefelcalcium (Sulphuretum calcii) kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. Die erste Schweflungsstufe des Calciums entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas über in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzte Kalkerde geleitet wird, so lange als sich noch Wasser erzeugt. Der Sauerstoff aus der Kalkerde und der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffgas verbinden sich zu Wasser, Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium. Dieses erste Schwefelcalcium ist unter dem Namen Schwefelkalk, Kalkschwefelleber (Calcaria sulphurata, Hepar sulphuris calcareum, Sulphuretum calcariae) officinell und wird nach folgenden Vorschriften dargestellt, nach welchen

man es aber bald mehr, bald weniger mit schwefelsaurer Kalkerde vermengt erhält. a.) Nach Vorschrift der Pr. Phar. werden 7 Theile feingepulverter Gyps mit 1 Theil Kohlenpulver genau vermengt, das Gemenge in einen Tiegel fest eingedrückt, der Tiegel bedeckt, und das Ganze einem lebhaften Rothglühfeuer eine Stunde oder so lange ausgesetzt, bis der Inhalt des Tiegels weiß oder weißgrau erscheint, und eine kleine Probe desselben, mit verdünnter Salzsäure übergossen, sich unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas bis auf einen kleinen Rest darin auflöst. Das Präparat ist dann noch heiß in wohl zu verschließende warme Gläser zu bringen und zum Gebrauch aufzubewahren. Durch die Kohle werden in der Glühhitze sowohl der Schwefelsäure als der Kalkerde der Sauerstoff entzogen, Kohlensäure und Kohlenoxydgas gebildet, welche entweichen, worauf nun Schwefel und Calcium zu Schwefelcalcium zusammentreten. Bei dem vorgeschriebenen Verhältniß der Kohle zur schwefelsauren Kalkerde, bleibt aber ein Theil der letztern unzersetzt, die dann in das Schwefelcalcium mit übergeht. Eine vollständige Zersetzung und mithin Bildung eines reinen Schwefelcalciums erfolgt nur dann, wenn man 4 Theile gebrannten (wasserleeren), aufs feinste zerriebenen Gyps mit 1 Theil Kohlenpulver, wie angegeben, behandelt. Man kann zur Darstellung dieses Präparats das Gemeng aus Gyps und Kohle auch in einem gußeisernen Gefäß der Glühhitze übergeben, und dazu das Feuer eines Töpferofens benutzen. b.) Nach der Bair. Ph. sollen zur Bereitung der Kalkschwefelleber gleiche Theile Kalkerdehydrat und gereinigter Schwefel in einem irdenen Schmelztiegel, der bedeckt und mit feuchtem Thon verschlossen ist, erhitzt werden, so daß das Gemenge einige Minuten lang schwach rothglühe. Statt der ätzenden Kalkerde kann man auch kohlensaure anwenden, nach folgender Vorschrift: c.) Man vermenge 1 Theil gereinigten Schwefel durch Reiben innigst mit 2 Theilen gepulverten Austerschalen oder Kreide, drücke das Gemenge in einen Schmelztiegel fest ein, bedecke dasselbe mit einer etwa 1 Zoll hohen Lage gepulverter Kreide, den Tiegel selbst aber mit einem Ziegelstück, setze letztern dann in einen Windofen und erhitze denselben nach und nach bis zum Rothglühen, welche Temperatur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang gleichmäßig zu erhalten ist. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels von der aufliegenden Kreide getrennt und aufbewahrt. Wenn Schwefel mit kohlensaurer oder ätzender Kalkerde geglüht wird, so verbindet sich ein Theil Schwefel mit dem Sauerstoff der Kalkerde zu Schwefelsäure, welche sich mit einem Antheil der unzersetzt gebliebenen Kalkerde zu Gyps vereinigt; das jetzt reduzirte Calcium tritt dagegen mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelcalcium zusammen, so daß das auf diese Weise erhaltene Präparat ebenfalls, wie das nach Vorschrift der P. Ph. gewonnene ein Gemenge aus 3 At. Schwefelcalcium und 1 At. schwefelsaurer Kalkerde darstellt. Bei Anwendung von kohlensaurer Kalkerde entweicht die Kohlensäure derselben gasförmig und ein etwaiger Überschuß von Schwefel verändert das Resultat nicht, weil das Calcium auf trocknem Wege mit dem Schwefel nur die erste Schwefelungsstufe eingehen kann.

Das Schwefelcalcium, die Kalkschwefelleber, ist ein gelblichweißes, bisweilen auch wohl röthliches oder bräunliches Pulver, das einen hepatischen Geschmack besitzt, geruchlos ist und sich in 500 Th. kochendem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, wobei es den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas ausstößt. Säuren entwickeln daraus reichlich Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung verschluckt hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas rasch und bildet damit hydrothionsaures Schwefelcalcium, das auch entsteht, wenn in erwärmte Kalkmilch Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Beim Abdampfen dieses Salzes, so wie beim Verdunsten der Auflösung des einfachen Schwefelcalciums, entstehen seidenglänzende Prismen von unverändertem Schwefelcalcium. Das Schwefelcalcium wird durch Glühen mit mehr Schwefel in keine höhere Schweflungsstufe verwandelt. Wird es aber mit Schwefel und Wasser gekocht, so entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche Schwefelcalcium im Maximum aufgelöst enthält. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man ätzende Kalkerde mit Wasser und Schwefel kocht. Wenn man hiebei das Wasser, besonders im Anfange, in kleinen Mengen zu dem Gemenge aus Ätzkalk und Schwefel gießt, so wird durch die entstehende sehr starke Erhitzung, die Verbindung des Schwefels mit dem Radikal der Kalkerde sehr befördert. Bei der Auflösung des Schwefels in der Kalkerde auf nassem Wege entsteht unterschwefligsaure Kalkerde, und nicht schwefelsaure Kalkerde, wie dieß der Fall ist, wenn sich das Schwefelcalcium auf trocknem Wege bildet. Die durchs Kochen von 4 Th. Kalkhydrat, 10 Th. Schwefel und 64 Th. Wasser entstandene dunkelgelbe Auflösung setzt, wenn sie in einer verstopften Flasche ruhig stehen bleibt, nach längerer Zeit hyacinthrothe, säulenförmige Krystalle ab, die aus Schwefelcalcium auf der höchsten Schwefelungsstufe bestehen und fünfmal so viel Schwefel, als das erste Schwefelcalcium enthalten. Die Auflösung, aus welcher sich die Krystalle abgeschieden haben, enthält außer dieser Verbindung auch einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschwefligsaurer Kalkerde aufgelöst, und gibt auf Zusatz von Salzsäure unter reichlicher Entbindung von Schwefelwasserstoffgas Schwefelmilch als Präcipitat.

Das einfache Schwefelcalcium, welches wohl zuweilen auch innerlich, gewöhnlich aber nur äußerlich in Wasser aufgelöst, zu Bädern angewendet wird, auch zur Verfertigung der Hahnemannischen Probeflüssigkeit dient, darf nicht mit Kohlentheilchen verunreinigt seyn und muß, wie schon oben erwähnt wurde, beim Übergießen mit einer Säure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln; geschieht die Entbindung dieses Gases nur langsam, und bleibt bei der Auflösung des Präparats in Salzsäure ein bedeutender Rückstand, so muß es als untauglich verworfen werden.

Das Schwefelcalcium besitzt gleich dem Schwefelbaryum die Eigenschaft, daß es nach vorheriger Bestrahlung im Dunkeln leuchtet. Canton stellte diesen Leuchtstein zuerst dar, indem er gleiche Theile zart zerriebene Austerschalen und gestoßenen Schwefel vermengte und das Gemenge 2 Stunden lang der Weißglühhitze aussetzte. Die zusammengebackene fast schneeweiße Masse,

nachdem sie einige Minuten dem Tageslichte ausgesetzt worden, leuchtet mit einem schönen grünlichen Lichte.

Calcium und Phosphor verbinden sich mit einander zu Phosphorcalcium, wenn man Phosphorstücke auf in einem Glase glühenden Kalk wirft, oder Phosphordämpfe über in einer Glasröhre glühenden Kalk streichen läßt. Auch wird die Kalkerde durch Glühen mit Phosphor zersetzt, und Phosphorcalcium gebildet. Das Phosphorcalcium ist ein röthlichbrauner, bei abgehaltener Feuchtigkeit geruchloser Körper, der, an der Luft erhitzt, mit Glühen verbrennt und, in Wasser geworfen, Phosphorwasserstoffgas entwickelt, das sich, so wie es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, entzündet.

Calcium und Chlor geben, mit einander verbunden, Chlorcalcium, das unter dem Namen salzsaurer Kalk (Calcar. muriatica) als Arzneimittel aufgenommen worden ist. Es wird bei Chlor eine Stelle finden.

An die beiden alkalischen Erden Kalk- und Schwererde reiht sich noch eine 3te, nehmlich die Strontianerde an, die zwar nicht in die Pharmacie aufgenommen worden, aber sehr häufig als schwefelsaure Strontianerde den Schwerspath begleitet und deshalb, und da sie auch im Karlsbader und Pyrmonter-Wasser angetroffen wird, einer Erwähnung verdient. Die Strontianerde kommt nicht sehr häufig vor und nur in Verbindung mit Schwefelsäure als Cölestin und mit Kohlensäure verbunden im Arragonit. Ihre Darstellung aus der schwefelsauren und kohlensauren Verbindung geschieht auf gleiche Weise, wie jene der Baryterde, mit welcher sie auch überdieß die meiste Ähnlichkeit hat. Sie besitzt im reinen Zustande eine graulichweiße Farbe, ist porös, schmeckt alkalisch, reagirt auf die Pflanzenfarben gleich den Alkalien, wirkt aber weniger ätzend, als Kali, Natrum und Baryterde. Vor dem Löthrohr schmilzt sie zwar nicht, wird aber mit einem weißen blendenden Licht umgeben. Ihr sp. G. ist geringer, als das der Baryterde, aber größer, als das der Kalkerde. Mit Wasser zerfällt sie unter Erhitzung zu einem weißen Pulver, Strontianerdehydrat, welches in der dunklen Rothglühhitze zu einer dünnflüssigen, wasserhellen Materie schmilzt, die beim Erkalten strahlig und graulichweiß erscheint. In Wasser ist sie etwas minder löslich, als der Baryt und schießt aus der heißen Auflösung beim Erkalten in länglich prismatischen Krystallen an, die gewöhnlich so dünn sind, daß sie nadelförmig erscheinen; sie enthalten über die Hälfte Krystallwasser. An der Luft zerfallen sie zu kohlensaurer Strontianerde. Die Strontianerde bildet mit Säuren den Barytsalzen ähnliche Verbindungen; ihre Verwandtschaft zur Schwefelsäure ist jedoch geringer als die der Baryterde; der schwefelsaure Strontian ist auch in 3840 kochendem W. auflöslich. Vorzüglich unterscheidet sich der salzsaure Strontian (Chlorstrontium) von dem Chlorbaryum durch seine nadelförmige Krystallisation, durch seine leichtere Auflöslichkeit in Wasser und dadurch, daß eine Auflösung desselben in nicht zu sehr entwässertem Alkohol mit karminrother Farbe, dagegen jene von salzsaurer Baryterde mit gelblich weißer Flamme brennt. Der kohlensaure Strontian läßt übrigens, gleich dem kohlens. Baryt, die Kohlensäure selbst bei heftigem Feuer nicht ganz fahren, in-

sofern er nicht mit Kohlenstaub vermischt wird. Die Strontiansalze wirken nicht, wie jene der Baryterde, giftig.

Die Strontianerde besteht ebenfalls aus einer eigenthümlichen metallischen Grundlage, dem Strontium und Sauerstoff. Das Strontium wird auf ähnliche Weise, wie das Barynm, aus seinen Verbindungen dargestellt, und ist diesem auch in der Farbe und in seinem übrigen Verhalten sehr ähnlich. Durch den Sauerstoff der Luft wird es schnell in Strontianerde verwandelt.

Carbo. Kohle.

Die Kohle findet sich in den drei verschiedenen Naturreichen, und man unterscheidet daher vegetabilische, animalische und mineralische. Alle organische Körper lassen, wenn sie ohne den Zutritt der Luft hinreichend erhitzt werden, als Rückstand Kohle; diese Operation selbst nennt man das Verkohlen der Körper.

Die vegetabilische oder Pflanzenkohle erhält man meistens nur aus Holzarten, daher der Name Holzkohle. Wird Holz einer trockenen Destillation, d. h. einer allmähligen Erhitzung in verschlossenem Raum bei mehr oder weniger abgehaltenem Luftzutritt unterworfen, so bilden sich aus den Elementen desselben mancherlei Produkte, die theils gasförmig, theils in liquider Form erscheinen, und Kohle bleibt zurück.

Im Großen geschieht die Verkohlung des Holzes größtentheils in Meilern, dann auch in Gruben, Öfen und eisernen Kästen. In den Meilern werden unter freiem Himmel Holzscheite entweder neben einander aufgerichtet, oder wagerecht übereinander gelegt. Ein Theil des in einem Meiler enthaltenen Holzes wird ganz verbrennt, durch dessen Verbrennungshitze dann das übrige verkohlt, welches man durch Bedeckung des Meilers und abwechselnde Lüftung zu bewirken sucht. Da das Holz bei der Erhitzung nicht schmilzt, so behält es nach dem Verkohlen noch die frühere Gestalt. Die Kohle ist mit einer unzähligen Menge von Poren durchzogen, die von den verflüchtigten Stoffen herrühren. Obgleich die Kohle (der Kohlenstoff) den häufigsten Bestandtheil des Holzes ausmacht, so ist die Ausbeute derselben, je nach der Beschaffenheit des Holzes, der Art der Verkohlung, ob nehmlich dieselbe in Meilern oder Öfen, bei langsamer oder schneller Hitze geschah, verschieden. Weißbuchenholz gibt z. B. bei schnellem Verkohlen 13,3 PC. Kohle, dagegen bei langsam vermehrter Hitze an 26,1 PC. Kohle. Bei gleicher Behandlung beim Verkohlen, z. B. bei langsam vermehrter Hitze, wo überhaupt das Maximum an Kohle erhalten wird, geben alle Holzarten eine ziemlich gleiche Menge Kohle, nehmlich 25 bis 28 PC. dem Gewicht nach, vorausgesetzt, daß die Hölzer einen gleichen Grad der Trockenheit besitzen, bei rascher Verkohlung dagegen nur 12 bis 17 PC. Die Zersetzung des Holzes beginnt zwar schon bei ziemlich niedriger Temperatur, wird aber erst in der Rothglühhitze vollendet. Die Kohle von hartem Holze ist schwer und fest, von weicheren Holz-

arten aber leicht und locker. Gute Holzkohlen dürfen sich nicht zerbröckeln, sondern müssen einen solchen Grad des Zusammenhangs besitzen, daß sie klingen, wenn man sie auf einen harten Körper fallen läßt, auch müssen sie einen geringen Glanz zeigen. Die ganz matten, weichen und stark abfärbenden Kohlen sind zu stark gebrannt, d. h. sie haben Kohlenstoff verloren. Gute Kohlen dürfen auch beim Anbrennen keine rußende Flamme geben, sonst sind sie nur halbverkohlt und enthalten harzige Theile. Die wärmegebende Kraft der Kohle beim Verbrennen verhält sich, wie ihre Dichtigkeit.

Die vegetabilische Kohle ist aber kein reiner Kohlenstoff; außer einem Antheil Wasserstoff, den sie auch in der heftigsten Hitze nicht fahren läßt, enthält sie noch fixe Stoffe beigemischt, die beim Verbrennen der Kohle die Asche bilden, welche kohlensaures Kali, schwefel-, salz- und phosphorsaures Kali, kohlensaure Kalkerde, meist auch etwas weniges Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselerde, Thonerde enthält. Trommsdorf hält es für wahrscheinlich, daß diese oxydirten Substanzen nicht als solche, sondern im metallischen Zustande in der Kohle enthalten waren, daß daher die Kohle als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Metallen (auch Wasserstoff) anzusehen ist, daß aber während dem Verbrennen der Kohle nicht allein der Kohlenstoff, sondern auch die in der Kohle enthaltenen Metalle oxydirt werden. Von den Metalloxyden, gewöhnlich aber von noch unzerstörten kohligen Theilchen kann die Asche grau, schwärzlich, bräunlich aussehen; bei vollkommener Verbrennung und ohne Metalloxyde ist sie weiß. Eine vorzüglich reine Kohle liefert der ausgekochte Lichen islandicus, das ausgekochte Korkholz, vorzüglich aber ausgewaschener und in verschlossenen Gefäßen wohl ausgeglühter Kienruß. Zum Arzneigebrauch wird vorzüglich die Lindenkohle (Carbo tiliae) gewählt; doch steht ihr jede andere durch Verkohlung leichter Holzarten gewonnene Kohle keinesweges nach. Um sie zu diesem Zweck geschickt zu machen, muß sie gröblich gepulvert, mit Wasser ausgekocht und in einem bedeckten Schmelztiegel so lange geglüht werden, bis aus dem im Deckel gelassenen Loch kein Rauch mehr entweicht. Von den rückständigen Kohlen bläst man die wenige Asche, welche sich gebildet hat, ab, pulvert sie und verwahrt sie in einem gut verschlossenen Gefäße. Das Pulver ist dann sehr schwarz, etwas glänzend und leicht.

Die Pflanzenkohle erscheint stets undurchsichtig schwarz, ist geschmack- und geruchlos, unschmelzbar und vollkommen feuerbeständig, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird (dagegen verflüchtigt sich Kohlenstaub, in kohlensaures Gas eingesperrt, im Brennraume eines großen Brennglases), sie leitet die Electricität und entzündet sich, ohne Flamme brennend, wenn sie in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmospärischer Luft bis zum Glühen erhitzt wird, verbreitet jedoch in reinem Sauerstoffgas einen hellen Schein und sprüht dabei Funken. Das Produkt des Verbrennens ist Kohlensäure (entstanden aus dem Kohlenstoff der Kohle und dem Sauerstoff der Luft), und vermöge ihres Wasserstoffgehalts auch Wasser, wobei sie, wie schon erwähnt, die fixen Beimischungen als Asche hinterläßt. Geglühter Lampen- oder Kienruß gibt beim Verbrennen fast gar keine Asche. Ein ganzes Stück Kohle,

in schmelzenden Salpeter bei rothglühendem Tiegel 2 bis 3 Minuten gelegt, gibt dann bei schnellem Umkehren eine Erscheinung von so hellleuchtender Verbrennung, daß sie den in Sauerstoffgas brennenden Phosphor noch weit übertrifft. Zum Anzünden des Kohlenfeuers empfiehlt Leuchs Holzkohle, die mit einer Auflösung von Bleizucker oder essigs. Kupfer getränkt ist. Sie läßt sich mit einem brennenden Schwamm entzünden und brennt ganz zu Asche. Die Kohle löst sich weder in Wasser, noch in einer andern Flüssigkeit auf, und kann daher durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser von aller anhängenden Asche befreit werden. Die ausgeglühte Kohle saugt aber begierig Feuchtigkeit ein; daher sinkt die Kohle, welche anfänglich auf dem Wasser schwimmt, zu Boden. Sie kann daher dazu dienen, feuchte Zimmer auszutrocknen. Taucht man ausgeglühte Kohle noch warm in Quecksilber, so dringt dieses in äußerst feinen Kügelchen in dieselbe ein, so daß sie damit ausgespritzt erscheint. Die Kohle gehört übrigens zu den unzerstörbarsten Körpern; sie kann die längste Zeit der Luft bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt bleiben, in der Erde verscharrt seyn, ohne daß sie zerstört wird. Deshalb verkohlt man auch hölzerne Pfähle, die in die Erde gesenkt werden sollen, auf ihrer Oberfläche, um sie dadurch unzerstörbar zu machen. Sie widersteht auch der Fäulniß thierischer Substanzen, des Wassers u. a. K. und unterdrückt dieselbe zum Theil oder ganz, wenn sie bereits eingetreten ist. Deshalb verkohlt man die Fässer auf der innern Seite, in denen das Wasser lange aufbewahrt werden soll. Fleisch und andere thierische Substanzen können, wenn sie in Kohlenpulver gelegt und damit umhüllt sind, in luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt, Monate lang vor der Fäulniß gesichert werden. Unter gewissen, noch nicht ganz aufgeklärten Umständen scheint die Kohle sich von selbst entzünden zu können. Solche Selbstentzündungen der Kohle hat man in Pulverfabriken an der in Fässern aufgestellten, fein zerriebenen Kohle beobachtet. Sie findet nur bei großen Massen statt und scheint von Sauerstoffgasabsorption abzuhängen, wodurch Erhitzung eintritt. Solche Kohle, welche in verschlossenen Gefäßen durch trockne Destillation erhalten worden, ist mehr dazu geneigt, als solche, welche minder stark verkohlt, oder in offenen Gefäßen bereitet ist; auch erfolgt die Entzündung um so sicherer und schneller, je weniger Zeit zwischen der Verkohlung und dem Pulverisiren der Kohle verflossen ist. Zusatz von Schwefel und Salpeter benimmt der Kohle die Fähigkeit, in Entzündung zu gerathen. Auch Hadfried bestättigte durch Versuche die Möglichkeit der Selbstentzündung der Kohle, und daß eine große Quantität derselben und der Pulverzustand diese Erscheinung bedinge. Davies erklärt sie durch die Bildung von Kalium aus dem im Holze vorhandenen Kali und dessen feine Vertheilung und Verbrennung, welche letztere nach Aubert durch Feuchtigkeit der Luft noch begünstigt wird.

Die Kohle ist ein schlechter Wärmeleiter; deshalb werden manche Schmelzgefäße, um in ihnen die Hitze zu verstärken und zurückzuhalten, mit einer dicken Lage Kohle ausgefüttert.

Wird Wasser auf glühende Kohlen gespritzt, so wird ersteres zersetzt, es wird Kohlensäure nebst Kohlenoxydgas gebildet und der Wasserstoff entweicht, mit etwas Kohlenstoff verbunden, als Kohlenwasserstoffgas. Eine kleine Wassermenge, auf eine große Masse glühender Kohlen geschüttet, vermehrt den Brand, weil der entweichende Wasserstoff sich entzündet. Nach heftigem Glühen im verschlossenen Raume nimmt die Kohle ein um ¼ bis ½ kleineres Volum ein, und wird ein guter Leiter der Wärme und Electricität, verbrennt langsamer und kann nicht mehr zu Löthrohrversuchen angewendet werden, da sie nicht in der Hand gehalten werden kann; sie zieht auch viel langsamer Feuchtigkeit an, als vorher.

Die animalische oder Thierkohle bleibt bei der trocknen Destillation der thierischen Stoffe im Rückstande. Zur Darstellung derselben verkohlt man gewöhnlich Knochen, Horn (Hirschhorn, Rindshörner, Hufe, Klauen, Spähne von Horndrechslern), Lederabfälle, getrocknetes Blut und unterscheidet Knochenkohle (Hornkohle) und Blutkohle. Das Verkohlen geschieht entweder in eisernen Destillirblasen, wo zugleich die ammoniakalischen Produkte gewonnen werden (s. Ammoniac. carb. pyr. oleos.), oder in großen gußeisernen Calcinirtöpfen, die leicht verkittet sind, so daß zwar die Gasarten entweichen können, aber keine Luft eintreten kann. Die aus solchen thierischen Stoffen, die beim Verkohlen weder schmelzen, noch weich werden (z. B. den Knochen), zurückbleibende Kohle hat die Gestalt derselben beibehalten; die aus Blut, Horn, Fleisch und allen solchen thierischen Substanzen, die in der Hitze schmelzen, oder sich erweichen, gewonnene Kohle ist aber eine unförmliche, aufgequollene Masse, die ein glänzendes, glasiges, gleichsam metallisches Ansehen besitzt. Die Knochenkohle (Beinschwarz) hat noch die ganze Textur und Gestalt desjenigen Knochen, von welchem das verkohlte Stück abstammt. Es ist nur die knorpelige Grundlage der Knochen (die Gallert) bei der Verkohlung derselben zerstört und in Kohle verwandelt worden; die übrigen Bestandtheile der Knochen, nehmlich die phosphorsaure, kohlensaure und flußsaure Kalkerde sind nur zum Theil verändert worden, so daß sich die Kohle zwischen diesen erdigen Bestandtheilen zertheilt befindet. Eine gute Knochenkohle muß rein schwarz aussehen, gepulvert weder braunschwarz, noch grauschwarz erscheinen, da sie sonst im ersten Fall nicht gehörig verkohlt, im letztern aber schon zu viel Kohle verzehrt worden ist. Die Gefäße, worin die Knochen in Kohle verwandelt worden sind, dürfen erst, nachdem sie erkaltet sind, geöffnet werden, da sonst die noch heißen Kohlen, in Berührung mit der Luft kommend, auf ihrer Oberfläche eine weiße Farbe erhalten und dadurch an ihrer Schwärze verlieren. Die Knochenkohle ist in ihrem übrigen Verhalten der Pflanzenkohle ähnlich, geschmack- und geruchlos, zeigt, wie diese beim Glühen in einem Tiegel weder Rauch, noch Flamme (widrigenfalls sie noch unverkohlte Theile enthielte), ist aber weniger leicht verbrennlich, als die letztgenannte. Sie wird in den Apotheken als Ebur ustum nigrum aufbewahrt, während man ehemals nur die Kohle vom Elfenbein, die sich durch eine größere Feinheit und Schwärze vor der Knochen-

kohle auszeichnet, im Gebrauch führte. Die Knochenkohle behält, im offenen Feuer so lange gebrannt, bis sie vollkommen weiß ist, ihre natürliche Form bei, zerfällt nicht, wie die Pflanzenkohle, sondern stellt nachher eine weiße klingende, leicht pulverisirbare Masse dar. Man nennt sie Knochenasche, auch weiß gebranntes Elfenbein (Spodium album, Ebur ustum album), weiß gebranntes Hirschhorn (Cornu cervi ustum album) u. s. f., je nachdem sie aus diesen oder jenen Knochen zubereitet worden. Zum Arzneigebrauch läßt man sie möglichst fein pulverisiren, dann mit heißem Wasser auswaschen und hierauf trocknen. Sie wird dann mit dem Namen Cornu cervi ustum album praeparatum bezeichnet. Die Knochenasche, auch Knochenerde genannt, welche zu $\frac{2}{3}$ aus phosphorsaurer Kalkerde und zu $\frac{1}{3}$ aus kohlensaurer Kalkerde besteht, ist geschmacklos, äußerst strengflüssig im Feuer und wird in sehr heftiger Gluth nur zum geringen Theil zu gebranntem Kalk. Zu Glasflüssen gesetzt macht sie dieselben fast undurchsichtig, weißblau und opalisirend — Bleiglas. In Wasser ist sie unauflöslich, auflöslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure und wird aus dieser Auflösung durch Ätzammoniakflüssigkeit unverändert wieder gefällt, bis auf den kleinen Antheil kohlensaure Kalkerde, die aufgelöst bleibt.

Die thierische Kohle ist gleich der Pflanzenkohle nicht reiner Kohlenstoff, unterscheidet sich aber in ihrer Zusammensetzung von dieser dadurch, daß sie bei vorwaltendem Kohlenstoff noch Stickstoff chemisch gebunden enthält, daher sie auch mit dem Namen Stickstoffkohle bezeichnet wird. Die Leimkohle besteht nach Döbereiner aus 3 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff. Es finden sich aber in der Mischung der Stickstoffkohle auch noch andere Stoffe, öfters Schwefel und Phosphor, wo sie dann beim Übergießen mit verdünnten Säuren Schwefel- und Phosphorwasserstoff entwickelt; die Blutkohle zeichnet sich noch besonders durch einen bedeutenden Eisengehalt aus.

Frisch ausgeglühte Holz- und Thierkohlen zeichnen sich durch zwei sehr merkwürdige Eigenschaften aus:

1.) Sie nehmen, wie alle porösen Körper im Allgemeinen, in ihre Poren verschiedene Gasarten und Dämpfe auf und verdichten sie bis auf einen gewissen Grad. Die Absorption ist um so größer, je poröser die Kohlen, je niedriger die Temperatur, und je größer die Dichtigkeit der Luftarten ist. Daraus erklärt sich die schon längst bekannte Erscheinung, daß Kohle, an der Luft liegend, um 10—20 Proc. am Gewichte zunimmt. Diese Gewichtsvermehrung rührt aber nicht allein von der atmosphärischen Luft her, welche die Kohle aufnimmt, sondern auch vom Wasser, welches als Dunst in der Luft vorhanden ist und von ihr in großer Menge verschluckt wird. Eine solche Wasser und atmosphärische Luft enthaltende Kohle gibt beide in der Hitze wieder von sich; jedoch wird bei schneller Erhitzung sowohl das Wasser, als die Luft durch den Kohlenstoff der Kohle leicht zerlegt, so daß dann die entstehenden Gasarten aus kohlensaurem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen. Einige Gasarten werden vorzugsweise in großer Menge absorbirt und zwar dieselben, welche auch vom Wasser reichlich ver-

schluckt werden, wie z. B. Ammoniakgas, salzsaures Gas; am wenigsten verschluckt dagegen die Kohle vom Wasserstoffgas. Diese Eigenschaft besitzen jedoch auch noch mehrere andere Körper, als Meerschaum, Asbest, Holz, Wollen- und Seidenzeug ꝛc. Unter den Kohlenarten absorbirt am stärksten die sehr fein porige Kohle von Buchsbaumholz, indem das Absorptionsvermögen mit der Feinheit der Poren im Verhältniß steht, daher die Korkkohle keine bemerkbare Quantität irgend einer Gasart absorbirt, und fichtene Kohle, die weit größere Zellen, als Buchsbaumkohle hat, verdichtet kaum halb so viel, als diese. Bei der Aufnahme der Luftarten in die Poren der Kohle findet keine chemische Verbindung derselben mit dem Kohlenstoff statt, sondern es ist dieß nur ein mechanischer Akt. Zwar werden manche Gase, wie Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, welche eine starke chemische Verwandtschaft zu einander haben, in Gesellschaft mit einander mehr verdichtet, als ein einzelnes für sich allein; doch treten sie nicht zu Wasser zusammen. Bei der Verdichtung der Gase entsteht, wie bei jeder andern Verdichtung, Wärme, die zuweilen bis zur Selbstentzündung gehen kann, wie schon oben erwähnt wurde. Ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas kann detoniren, wenn man eine Kohle hineinbringt, indem durch die gleichzeitige Condensation der beiden Gase viel Wärme frei wird, so daß eine Entzündung derselben eintritt, wobei Wasser sich bildet und Schwefel in den Poren sich absetzt.

2.) Nehmen frisch ausgeglühte Kohlen, sowohl vegetabilische, als thierische, aus Flüssigkeiten und Gasarten mehrere in denselben aufgelöste Substanzen in sich auf, wenn sie in frisch ausgeglühtem Zustande damit digerirt werden. Diese Eigenschaft kommt aber nicht allen Kohlenarten im gleichen Grade zu. Diejenigen Kohlen, sowohl vegetabilische, als thierische, welche ein glänzendes metallähnliches Ansehen besitzen, taugen zum Entfärben nicht, wie fein sie auch zu Pulver gerieben seyn mögen; ihre Poren sind verstopft, weshalb sie nicht gehörig absorbiren können, dagegen alle Kohlen, die ein mattes erdiges Ansehen haben, ganz besonders sich hiezu eignen. Bei der Holzkohle, die ohnehin die genannte Eigenschaft vorzüglich besitzt, wird dieselbe noch dann bedeutend erhöht, wenn sie mit einem Stoff zusammengebracht wird, durch dessen Einwirkung sie eine feinere Vertheilung erleiden kann. Die aus Blut, Leim, Fleisch, Horn, Klauen ꝛc. erhaltene Kohle erlangt aber die entfärbende Eigenschaft im hohen Grade, wenn sie mit ihrem doppelten Gewicht kohlensaurem Kali innigst vermengt, das Gemenge in einem bedeckten Tiegel 1 Stunde lang der Rothglühhitze ausgesetzt und die geglühte Masse nach dem Erkalten erst mit wenigem Wasser ausgekocht, dann so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen wird, bis dieses nicht im geringsten mehr alkalisch reagirt. Indem sich durch Einwirkung des Kali auf die Kohle Cyankalium (s. oben Acid. boruss.) bildet, bleibt nun eine an Stickstoff ärmere Kohle im Zustande höchst feiner Zertheilung zurück. Die Knochenkohle, in welcher der Kohlenstoff sich durch den darin enthaltenen phosphorsauren und kohlensauren Kalk ebenfalls in feiner Zertheilung befindet, wirkt stark entfärbend, wird ihr aber durch Digestion mit Salzsäure der Kohlengehalt entzogen, so

verliert die Kohle zwar nicht ihre ganze Wirksamkeit, aber doch einen bedeutenden Theil derselben. Da die Knochenkohle jedoch auch nach Döbereiner einige auflösliche Salze enthält (kohlens. Natr., Schwefelcalcium ꝛc.), so muß sie vor ihrer Anwendung mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, hierauf gehörig mit Wasser ausgewaschen und dann geglüht werden. Die Kohle wirkt vorzüglich auf Farb- und Riechstoffe organischen Ursprungs, die sie aus den Flüssigkeiten in sich aufnimmt, wenn man diese mit der Kohle vermischt und sie eine Zeitlang zusammenstehen läßt. Sehr oft geschieht die Wirkung im ersten Augenblick. Man seiht dann die Kohle ab, die nun jene Stoffe aus der Flüssigkeit entfernt hat. Mittelst grob gestoßener Kohlen kann stinkendes Wasser wieder trinkbar gemacht, Brantwein entfuselt (zu welchem letztern Zweck feingepulverte, vorher gehörig ausgeglühte vegetabilische Kohlen den gröblich gepulverten vorzuziehen sind), Indigoauflösung, Fernambuckabkochung entfärbt, Essig, Zuckersaft, Auflösungen von Salzen u. s. w. ungefärbt und klar dargestellt werden. Das Kohlenpulver vertilgt auch den von der Behandlung fauliger Cadaver auf anatomischen Theatern den Händen anhängenden Geruch, wenn die Hände mit dem Pulver trocken abgerieben, dann in Seifenwasser abgewaschen werden. Um jedoch jede Spur des Geruchs zu vernichten, muß man das Pulver auch unter die Fingernägel bringen, was mit einer Bürste bewerkstelligt werden kann. Durch thierische Kohle verlieren Auszüge von verschiedenen bitteren Pflanzensubstanzen, z. B. von Chinarinde, isländischem Moos, Enzian, Aloës, viel von ihrer Bitterkeit, wenn sie damit gekocht werden. Nach den Versuchen Hopffs (Rep. der Ph. B. 58. S. 443) entzieht auch die Holzkohle manchen bittern Pflanzenauszügen den bittern Bestandtheil fast gänzlich, so z. B. den Auflösungen des Pomeranzen-, Kamillen-, Schafgarbenextrakts, während sie auf viele andere keine solche Wirkung ausübt. Die thierische Kohle zersetzt, nach Geiger, viele in Wasser aufgelöste Metallsalze und scheidet nach dessen Angabe alle diejenigen Metalle ab, welche, wie z. B. das Eisen, Kupfer, Blei ꝛc. mit dem Cyan unlösliche Verbindungen eingehen, wogegen solche Metalle, welche mit dem Cyan auflösliche Verbindungen darstellen, wie z. B. Quecksilber, von ihr nicht ausgeschieden werden (mit welcher Ansicht die nachher anzuführenden Versuche von Graham jedoch nicht ganz übereinstimmen). Trommsdorf (d. Jour. B. X. St. 1. S, 135) bewirkte schon früher die vollständige Abscheidung des Kupfers, so wie die des Bleizuckers aus der Auflösung des essigsauren Kalis durch Kochen mit Kohlenpulver; auch van Dyk (Rep. 17. B. S. 224) reinigte bleihaltiges Wasser durch thierische Kohle von allem Blei. Sehr interessante Versuche über das Absorptionsvermögen der Knochenkohle, welcher durch Salzsäure alle Knochenerde entzogen worden war, hat Graham (Berz. Jahresber. 11. S. 58) angestellt. Durch Schütteln einer Auflösung des salpetersauren Bleioxyds mit dieser Kohle enthielt das Wasser zuletzt nur Spuren von Bleisalz aufgelöst. Wurde es aber bis zu + 90° erhitzt, so zog es wieder viel Salz aus der Kohle aus. Basisch essigsaures Bleioxyd wurde aber aus seiner Auflösung so vollständig durch die Kohle niedergeschlagen,

daß nachher vermittelst Schwefelwasserstoff keine Spur mehr davon in der Flüssigkeit zu entdecken war. Brechweinstein wurde ebenfalls gefällt, aber nicht vollkommen. Die Kalkerde in Kalkwasser wurde vollkommen ausgefällt, aber weder arsenige Säure noch schwefelsaures Kupferoxyd, wie lange sie auch mit der Kohle in Berührung gelassen wurden. Salpetersaure Silberoxydlösung, so wie basisches schwefelsaures Kupferoxydammoniak wurden dagegen vollständig gefällt. Petri fand, daß ein mit Eisenvitriol verunreinigtes und mit Honig vermischtes Infus. flor. rosar. durch Kochen mit Pflanzenkohle von allem Eisensalz befreit wurde. Auch Jod, mittelst Jodkalium in Wasser gelöst, wurde durch Kohle niedergeschlagen, ohne daß diese nachher beim Auswaschen und Trocknen nach Jod roch; allein beim Erhitzen in einem Kolben gab sie Wasser und Jod ab, die sie jedoch beide beim Erkalten wieder aufnahm. Chlornatrum zerstört das Absorptionsvermögen der Kohle. 20 Gran Kohle zerstörten ihrerseits die Bleichkraft von 2 Pfund Labarraquescher Bleichflüssigkeit gänzlich. Chlorwasser und Kohle erhitzt gaben Kohlensäuregas und die Kohle verschwand. Die Verbindung der Salze mit der Kohle scheint ihrer Verbindung mit Wasser analog zu seyn, nehmlich bloß mechanisch. Eben so beruht die entfärbende und geruchzerstörende Wirkung der Kohle auf organische Substanzen nicht in einer Zerstörung des Farbestoffs rc., sondern sie wird bloß durch die eigenthümliche mechanische Anziehung der Kohle zu jenen Stoffen bedingt. Die von der Kohle aus der Flüssigkeit entfernten Stoffe lassen sich aus der Kohle durch Substanzen, welche mit ihnen Verbindungen einzugehen im Stande sind, wieder entfernen, wie dieß z. B. geschieht, wenn man eine Kohle, mit welcher die Auflösung von Indigo in Schwefelsäure entfärbt worden ist, mit Kali behandelt, das daraus den Indigo wieder auflöst. Verschiedene Metallauflösungen werden durch Kohle, die durch eine gute Säule negativ electrisirt ist, zersetzt. Auf diese Weise überzieht sich negativ electrisirte Kohle im Goldammoniak mit glänzendem Golde, so wie in einer Auflösung im Kupferammoniak oder schwefels. Kupfer mit einer Lage des reinsten Kupfers. Selbst ein Stück glühender (brennender) Kohle, das in eine sehr mit Wasser verdünnte Auflösung des salpeters. Kupferoxyds getaucht wird, erscheint nach wenigen Augenblicken theils verkupfert, theils mit den buntesten Farben angelaufen.

Die Kohle, welche schon einmal benutzt worden ist, erhält durch Glühen ihre Wirksamkeit nicht wieder, weil die aufgenommenen Substanzen dabei verkohlen und vorher schmelzen, also die Poren verstopfen; aber durch vorherige Mengung mit fremden unorganischen Materien, vorzüglich mit kohlensaurem Kali und nachheriges Glühen bekommt sie dieselbe wieder. Im Großen wird vorzüglich die entfärbende Eigenschaft der Kohle zur Entfärbung der Zuckerauflösungen und zur Wegschaffung des Fußelöls aus dem Brantwein benutzt. Die Knochenkohle macht aber, daß der mit ihr raffinirte Zucker gern zerfließt. Trommsdorf hat die Beobachtung gemacht, daß thierische Kohle den Zucker in Gummi verwandelt; denn als er süß schmeckenden Möhrensaft, um ihn zu entfärben, mit einer großen Menge thierischer Kohle kochte, war er zwar ziem-

lich entfärbt, hatte aber auch alle Süßigkeit fast ganz verloren und gab verdunstet nur einen süßlichen Schleim, der keine Ähnlichkeit mehr mit dem Möhrensaft hatte. Die Pflanzenkohle bewirkte diese Veränderung nicht. Der vegetabilischen und thierischen Kohle bedient man sich auch sehr häufig bei pharmaceutischen Arbeiten, um gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben, wozu zwar im Allgemeinen die thierische Kohle kräftiger wirkt, als die vegetabilische, jedoch nicht allenthalben anzuwenden ist. Fast alle Salze erhält man schöner weiß, wenn man die Lösungen derselben mit Holzkohle kocht. Eben so geben viele Mutterlaugen, die keine regelmäßigen Krystalle mehr liefern, nach Kochen mit Kohle noch die schönsten Krystalle. Manche verdorbene Flüssigkeiten lassen sich durch Behandlung mit Kohle wieder herstellen. Auch zum Reinigen der Gefäße, der Canäle der Pillenmaschinen, wozu sie naß gemacht wird, so wie zum Scheuern der Gefäße, welche verzinnt werden sollen, ist sie sehr zu empfehlen. Auch die thierische Kohle wird zuweilen innerlich angewendet und dann aus Kalbfleisch dargestellt, das man zu diesem Behuf von allem anhängenden Fett vorher gehörig gereinigt in einem verschlossenen Gefäß bis zur vollständigen Verkohlung einer mäßigen Hitze aussetzt und hierauf die erhaltene Kohle zum feinsten Pulver gerieben in einem gut verschlossenen Gefäße als Carbo animalis aufbewahrt. In früheren Zeiten wurden mehrere Arten der thierischen Kohle als Arzneimittel angewendet; man ließ Maulwürfe, Schwalben, Schuhsohlen und andere Thiere und thierische Theile verkohlen und gebrauchte die daraus gewonnene Kohle innerlich. Döbereiner hat nachgewiesen, daß mehrere dieser Arten thierischer Kohle Cyancalcium und Schwefelcalcium enthalten, demnach keineswegs so unwirksam seyn mögen, als man in neuerer Zeit geglaubt hat.

Eine reine Thierkohle gibt beim Glühen mit Kupferoxyd in einer pyropneumatischen Glasröhre nicht bloß Kohlensäure, sondern auch Stickgas.

Eine andere Art von Kohle, die sich ebenfalls der animalischen Kohle anreiht, ist die des Badschwammes (Carbo spongiae), bekannt auch unter dem Namen gebrannte Schwämme (Spongiae ustae). Um diese Kohle zu erhalten, wird von Steinen gereinigter und in kleine Stücke zerschnittener Meerschwamm, Pferdeschwamm genannt, in einem leicht bedeckten Tiegel oder irdenen Topf so lange gebrannt, bis aus diesem kein Rauch mehr aufsteigt. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wird die darin befindliche Kohle herausgenommen, zum feinsten Pulver zerrieben, und dieses in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Die gepulverte Schwammkohle besitzt eine schwarze Farbe, ist ohne sonderlichen Geruch, aber von unangenehmem salzichtem Geschmack, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und mit Wasser eine kaum etwas gelblich gefärbte Abkochung gibt, die einen kaum bemerkbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff ausstößt. Der Schwammkohle dürfen nicht zu viel steinige Concretionen beigemengt seyn, welches der Fall seyn wird, wenn die Schwämme, die gewöhnlich mit kleinen steinigen Massen (Lap. spongiarum) angefüllt sind, nicht vor dem Brennen sorgfältig davon gereinigt wurden. Diese Schwammsteine verhalten sich, wie eine unreine kohlensaure Kalkerde,

und außer diesen sitzen auch noch eine Menge kleiner Conchilien in den Schwämmen, die ebenfalls möglichst daraus zu entfernen sind. Die Schwammkohle besteht nach Ragazzini (Phar. Cent. B. 1835 S. 289) in 100 Th. aus 2,564 Jodkalium und Bromkalium, 0,101 Chlornatrium, 31,571 kohlensaure Kalkerde, 26,024 Kieselerde, 8,550 Eisenoxydul, 1,057 Kupferoxydul, 7,723 phosphorsaure Kalkerde, 19,176 Kohle und organische Substanze (2,934 Verlust). Der wässerige Auszug der Schwammkohle reagirte auf Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch. Zur Trockne abgeraucht, hinterließ er eine deliquescirende Salzmasse, welche sich in ihrem doppelten Gewichte Wasser von 12° R. zum größtentheil auflöste und nur einen kleinen Rückstand hinterließ, der sich bei der Prüfung als kohlensaure Kalkerde, mit etwas organischer Materie verbunden, zu erkennen gab. Die wässerige Lösung enthielt Jod und Bromkalium nebst Kochsalz aufgelöst. Durch den Jod- und Bromgehalt wird die eigenthümliche Wirkung der Schwammkohle gegen den Kropf bedingt; doch hat sich ihr Gebrauch seit Entdeckung des Jods sehr vermindert, da letzteres sicherer zur Vertreibung des genannten Übels wirken soll. Herberger (Rep. d. Ph. n. R. nr. 6. S. 323) fand in den verkohlten Kropfschwämmen folgende Bestandtheile: Chlorkalium, Bromkalium, Jodnatrium, Kalk Sulfat, Kalk Carbonat, Kalk Phosphat, Magnesia Carbonat, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Kieselerde, Kohle und Spuren eines fixen Alkalis. Zu dieser Analyse verwendete Herberger die sogenannten Roß-Schwämme, und es ist wahrscheinlich, daß die abweichenden Resultate von jener Analyse, die Ragazzini mit der Schwammkohle unternommen hatte, daher rühren können, daß dieser die feinern Schwämme, die s. g. Badschwämme, verkohlte, die weniger Kalksalze in ihre Mischung aufgenommen haben, daher auch keinen oder nur wenig Gyps in der Kohle hinterlassen. Ehedem wurde auch der verkohlte Blasentang, die Meerbälle, unter dem Namen vegetabilischer Mohr (Aethiops vegetabilis) zu gleichem Zweck verwendet. Es ist dieß ebenfalls eine stark jodhaltende Kohle. Besitzt die Schwammkohle eine weißgraue Farbe, so ist sie zu stark gebrannt und dadurch unwirksam geworden; ist aber die Verkohlung nicht vollständig erfolgt, so riecht die Kohle brenzlich und gibt mit Wasser eine gefärbte Abkochung. Es wird auch noch zuweilen der nicht völlig verkohlte, sondern nur stark geröstete Schwamm unter dem Namen (Spongia officinal. tosta) als Arzneimittel angewendet. Die zerschnittenen Schwammstücke sind zur Darstellung dieses Mittels in einem eisernen bedeckten Gefäß nur so lange einem gelinden Feuer auszusetzen, bis eine herausgenommene Probe sich zerreiben läßt. Sie müssen während dem Rösten öfters umgerührt werden, um ihr Anbrennen zu verhüten, und sind dann nach dem Pulvern in gut verstopften Gläsern an einem dunklen kühlen Ort aufzubewahren. Die gerösteten Schwämme müssen schwarzbraun, nicht aschgrau seyn, brenzlich übel riechen, und einen scharfen, salzigen Geschmack besitzen.

Mineralische Kohlen sind: 1.) der Graphit, 2.) die Kohlenblende oder der Anthracit, 3.) die Steinkohlen, 4.) der Torf.

1.) Der Graphit oder das Reißblei (Graphites Plumbago) bietet eine ziemlich reine Form des Kohlenstoffs dar, der nur mit $\frac{1}{25}$ Eisen verbunden ist. Diesen Eisengehalt entzieht Salzsäure demselben bei gelinder Erwärmung, so daß reine Kohle (Kohlenstoff) zurückbleibt. Er findet sich als Mineral, vorzüglich im Granit, Glimmer und Thonschiefer, in einzelnen Lagern vor, bildet sich auch künstlich beim Eisenschmelzen im Hohofen. Der natürliche Graphit, der auch zuweilen krystallisirt vorkommt, gewöhnlicher aber formlose, metallisch glänzende, stahlgraue, mehr oder weniger ins Schwarze sich ziehende, weiche, leicht zerspringende, fettig und kalt sich anfühlende Massen darstellt, besitzt ein sp. G. von 2,4, ist geschmacklos, färbt stark ab, leitet die Electricität und läßt sich im Feuer nicht in Fluß bringen, schmilzt aber in der Hitze des Knallgasgebläses. In offenem Feuer verzehrt er sich bei Zutritt der Luft und verbrennt im Sauerstoffgas mit glänzendem Licht, indem er sich mit dem Sauerstoff zur Kohlensäure verbindet. Der beste reinste Graphit bricht in Barrowdall in England, kommt jedoch nur äußerst selten in Massen, gewöhnlich zersägt als sogenannte englische Bleistifte im Handel vor. Beim Verbrennen hinterläßt er etwas Rückstand, bestehend aus Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselerde, Thonerde und Talkerde. Der aus andern Ländern kommende Graphit ist mürber, von gröberm Korn und enthält mehrere Verunreinigungen. In Deutschland findet sich der Graphit bei Passau in Baiern und in Oberösterreich. Die aus Graphit mit einem Zusatz von etwas Thon verfertigten Schmelztiegel führen den Namen der Passauer oder Ypser Tiegel, die vorzüglich in den Münzen zum Schmelzen der Gold- und Silberlegirungen gebraucht werden. Die sogenannte Eisenschwärze ist gepulverter Graphit, deren man sich zur Bestreichung des Eisens bedient, um es vor dem Rost zu sichern; dann dient er ferner als reibungsverminderndes Mittel bei Maschinen, zur Verfertigung der Bleistifte ꝛc. Zum Arzneigebrauch müssen die reinsten Stücke ausgewählt und möglichst fein gepulvert werden. Der reine Graphit darf vor dem Löthrohr keine schwefligen oder andere Dämpfe entwickeln und an damit digerirte Salpeter- oder Salzsäure nur Eisen abgeben. Wasserblei ist unreiner Graphit und nicht mit dem mit Schwefel verbundenen Molybdänmetall zu verwechseln, das ebenfalls den Namen Wasserblei führt, dem Graphit zwar ähnlich ist, sich aber von demselben durch sein biegsam blättriges Gewebe, größeres spec. Gew. (4,6) und dadurch, daß es beim Zutritt der Luft im Glühfeuer mit blauer Schwefelflamme verbrennt, wobei sich weißes Molybdänoxyd sublimirt, unterscheidet.

2.) Die Kohlenblende oder der Anthracit ist eine fossile, der Steinkohle ähnliche Kohle, die ohne Flamme und Rauch brennt und beim Verbrennen nur wenig Asche hinterläßt, die größtentheils aus eisenhaltiger Alaunerde besteht.

3.) Die Steinkohlen (Schwarzkohlen) und Braunkohlen kommen von verschiedener Beschaffenheit vor, sind undurchsichtig, schwarz oder braun von Farbe, besitzen Fettglanz (Steinkohle), oder sind matt von Ansehen, (Braunkohle), und haben ein sp. G. von 1,19 bis 1,32. Die Braunkohlen,

auch mehrere Arten von Steinkohlen, verbreiten wegen der bituminösen Theile, die sie enthalten, beim Verbrennen einen unangenehmen Geruch und enthalten auch häufig Schwefeleisen, welches theils Selbstentzündungen auf den Lagern, theils die Erzeugung von Alaun bedingt. Diese Kohlenarten finden sich in eigenen großen Lagern in vielen Ländern, vorzüglich in England, Schottland, den Niederlanden, auch in verschiedenen Gegenden Deutschlands. Aus denselben läßt sich nun auf ähnliche Weise, wie aus dem Holz, durch Erhitzen bei abgehaltenem Luftzutritt in eignen Öfen oder in Haufen, Meilern die eigentliche oder reine Kohle darstellen, indem alle flüchtigen Theile ausgetrieben werden, die theils als Gasarten (Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas ꝛc.) theils als tropfbare Flüssigkeiten erscheinen. Die zurückbleibende Kohle, die sehr rein ist, führt den Namen Coaks, und besitzt entweder noch die frühere Form der Kohle, oder erscheint aufgequollen, schwammig, fast metallisch glänzend. Die Coaks erfordern zum Brennen einen stärkeren Luftzug, als Steinkohlen, geben dann aber auch eine bei weitem größere Hitze, als alle übrige Kohlenarten. Die Braunkohlen werden als Brennmaterial für Stubenöfen benutzt, auch wohl, wie die Steinkohlen, vercoakt. Sie geben beim Brennen bedeutend Asche, weil sie viele erdige Beimengungen enthalten.

4.) Der Torf ist ein inniges Gewebe von in einander geschlungenen Pflanzentheilen, welche durch einen eigenen Entmischungproceß verändert sind. Er ist folglich ein mehr vegetabilisches, als mineralisches Produkt; er findet sich im aufgeschwemmten Lande der Ebenen und Niederungen, aber auch auf Gebirgsplatten und auf dem Grunde von Sümpfen und Morästen. Er ist ein Erzeugniß neuerer Zeit, und entsteht noch fortwährend aus Laubmoosen, Lebermoosen, Tangen ꝛc. Er legt gleichsam den Grund zur Bildung der Braunkohle, in welche er sehr oft übergeht. Die Hauptmasse des Torfs, mit dem Namen Torfsubstanz belegt, ist identisch mit derjenigen Substanz, in welche alle organischen Gebilde in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit allmählig zerfallen und die Humus, Moder (s. S. 84) genannt wird und die gleichsam eine auf nassem Wege gebildete Kohle darstellt. Thaer und Einhof zeigten zuerst, daß die Torfmaterie sich wie eine Säure verhalte, weshalb man sie auch jetzt mit dem Namen Humussäure belegt hat. Die Humussäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit vorwaltendem Kohlenstoff, der über 58 PC. darin ausmacht. Sie läßt sich aus dem Torf darstellen, wenn man diesen zuerst mit Salzsäure behandelt, um vorhandene Basen auszuziehen, den ungelösten sauren Rückstand mit einem Alkali aufnimmt, und die dunkelbraune Lösung mit überschüssiger Salzsäure neuerdings fällt. Eben so leicht wird sie durch Kochen der Sägspäne mit concentr. Ätzlauge erhalten, wenn man die dadurch erhaltene braune Flüssigkeit auf ähnliche Weise behandelt. Die reine Humussäure ist im trocknen Zustande eine schwarze, glänzende, dem Gagat ähnliche Masse, unlöslich in Wasser und Alkohol, im frischgefällten Zustande als Humussäurehydrat aber eine schlüpfrig-schwarzbraune Masse, welche bei 95 PC. Wasser enthält, in säurefreiem reinem Wasser löslich ist, welche Lösung einen säuerlich zusam-

menziehenden Geschmack besitzt und sauer reagirt. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und gibt mit den Basen die humussauren Salze. Die humussauren Alkalien lösen sich mit brauner Farbe in Wasser auf, aus welcher Lösung Säuren die Humussäure in Flocken ausfällen. Mit den Metalloxyden gibt sie unlösliche, häufig sehr schwer zu zersetzende humussaure Metalloxyde. Ihre Verwandtschaft zu Eisenoxyd ist ganz besonders stark und das schwarzbraune humussaure Eisenoxyd ist schwierig zu zersetzen. Da sich beim Abdampfen der Pflanzenauszüge bei Bereitung der Extracte ebenfalls Humussäure, sogenannter oxydirter Extractivstoff, erzeugt, so ist sie auch in fast allen Extracten entweder im freien Zustande, oder an eine Basis gebunden enthalten und wird auf diese Art als Arzneimittel angewendet. In dem Ackerboden entstehen die humussauren Salze, wenn die darin enthaltenen Erden mit den Excrementen der Thiere oder mit trocknen und grünen Pflanzen gedüngt werden, und sind auf die künftige produktive Thätigkeit der Pflanzen und des Bodens von ungemeinem Einfluß. Die Humussäure wird schon von einer geringen Menge einer Base, vorzüglich von nur wenig Ammoniak aufgenommen und den zu ernährenden Pflanzen zugeführt, während die Unlöslichkeit ihrer, der Vegetation nachtheiligen, metallischen Verbindungen die Aufnahme derselben verhütet.

Der Torf gibt ziemlich viel Asche, die, wie Obertin und Buchner jun. (B. Rep. B. 46. S. 186) gefunden haben, nicht nur von Torf aus verschiedenen Gegenden, sondern selbst in verschiedenen Schichten sehr abweichende Bestandtheile enthält. Als Brennmaterial ist er mit Nutzen da zu brauchen, wo eine mäßig starke allmählige Erhitzung statt finden soll; beim Verkohlen gibt der Torf 26 bis 28 PC. einer für Schmiedefeuer ꝛc. sehr gut anwendbaren Kohle. Der frische Torf verliert beim Trocknen an der Luft nicht selten $\frac{1}{16}$ seines Gewichts. Buchner (am angeführten Ort) fand in der Asche eines einige Stunden von Straßburg gestochenen Torfs in 100 Theilen derselben 19 Th. Kochsalz und Gyps und 81 in Wasser unauflösliche Theile, die zusammengesetzt waren aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, phosphorsaurer Talkerde, phosphorsaurer Thonerde, Thonerde, Eisenoxyd, Gyps, Kieselerde. Diese Asche war frei von kohlensauren und von schwefelsauren Alkalien, enthielt auch kein Jod, welches aber wahrscheinlich in der Asche des Meertorfes aufgefunden werden dürfte.

Unter allen Gestalten, in welchen der Kohlenstoff auf unserer Erde vorkommt, ist der Diamant (Adamas) die interessanteste, obwohl er nach seinen ohne chemische Untersuchung in die Sinne fallenden Eigenschaften zu den Edelsteinen zu zählen ist und unter diesen die größte Härte besitzt. Er findet sich in Ostindien, so wie auch in Brasilien, und kommt in einem eisenschüssigen Sand oder Thon, oder im lockern Sand der Ebenen und Flüsse, oft in Goldkörnern gemengt, vor. Man trift ihn theils ohne bestimmte Gestalt in Körnern, theils aber krystallisirt in Octaëdern an. Brewster (Cent. B. 1834 S. 126) schließt aus einer Zusammenstellung mehrerer theils optischer,

theils anderer Merkmale am Diamant, daß derselbe sich (gleich dem Bernstein) ursprünglich in einem weichen und teigigen Zustande befunden habe und daß dieser Zustand nicht durch Schmelzen im Feuer entstanden sey, daß vielmehr der Diamant gleich dem Bernstein seine Entstehung der Zersetzung vegetabilischer Substanzen verdanke. Die meisten Diamanten sind völlig farbenlos, einige auch rosenroth, gelb, grün, blau, selbst schwarz, welche Farben von fremden Beimischungen herrühren. Er ist durchsichtig und mit der äußersten Klarheit wasserhell, zuweilen jedoch auch nur durchscheinend; er ist ferner der härteste unter allen bekannten Körpern, der von keiner Feile angegriffen wird, daher alle andern Edelsteine ritzt und nur mit seinem eignen Pulver (dem Demantbord) geschliffen werden kann; sein spec. G. ist 3,5 bis 3,55. Er bricht die Strahlen einfach, aber ausnehmend stark. Einige saugen die Lichtstrahlen ein und phosphoresciren. Er ist Nichtleiter der Electricität und wird durch Reiben selbst electropositiv. Obwohl der Diamant in der Hitze völlig unschmelzbar ist, so kann er doch durch mächtige Volta'sche Batterien im luftleeren Raum sublimirt, also verflüchtigt werden. Schon Newton, indem er die Bemerkung machte, daß die brennbaren Körper die Lichtstrahlen stärker brechen, als die nicht brennbaren, und der beim Diamant diese Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade fand, vermuthete, daß er ein brennbarer Körper seyn müsse, welches dann später bestättigt wurde. Wird der Diamant unter dem Zutritt der Luft einer hinlänglichen Glühhitze ausgesetzt, so verzehrt er sich, bedarf aber dazu einer fortdauernden Erhitzung. In Sauerstoffgas brennt er jedoch, sobald er einmal hinlänglich glüht, eine Zeitlang fort, und wenn der Brennpunkt eines Brennglases oder eine andere erhöhte Temperatur ununterbrochen darauf wirkt, so verbrennt er bei hinlänglich vorhandenem Sauerstoffgas gänzlich, ohne Asche zu hinterlassen, wobei das Volumen des Gases nicht verändert, dasselbe aber in Kohlensäure verwandelt wird. Macquer bemerkte ferner, daß der Diamant sich beim Verbrennen ausdehne, und daß während desselben auf seiner Oberfläche ein blaues Flämmchen wahrzunehmen sey. Da der verbrannte Diamant kein anderes Produkt liefert, als kohlensaures Gas, und dessen Menge genau so viel beträgt, als ein gleiches Gewicht reine Kohle unter ähnlichen Umständen geliefert haben würde, so hat man daraus gefolgert, daß der Diamant ganz reiner Kohlenstoff sey, der sich allein in der Anordnung der Theile von der gewöhnlichen Kohle unterscheide. Da aber die physischen Eigenschaften beider so sehr verschieden sind, auch die Kohle ein Leiter, der Diamant ein Nichtleiter der Electricität ist, so sind wohl gegen diese Annahme noch manche Zweifel zu erheben, da die schwachen Beimischungen der Kohle von Wasserstoff, Sauerstoff, Eisen, Kalium ꝛc. wohl diesen Unterschied nicht begründen können. Sollte der Diamant aber doch nichts weiter, als reine Kohle (Kohlenstoff) seyn, so würde dieses beweisen, daß die Varietäten der elementarischen Formen durch die verschiedene Aggregation oder Anordnung der Theilchen derselben hervorgebracht werden können; denn es gibt wohl kaum dem Anscheine nach weniger analoge Körper in der Natur, als Lampenschwarz und der vollkommenste und schönste der

Edelsteine. Da der Diamant unter allen bekannten Stoffen die stärkste Cohäsion besitzt, so möchte vielleicht auch in den Kieselsteinen Kohlenstoff enthalten seyn. Die von Winterl (Schusters Syst. d. dual. Ch. 1. S. 282) beschriebene Andronia scheint mit dem Kohlenstoff übereinzukommen, da der Diamant aus ihr bestehen und sie einen Grundstoff der Kohlensäure ausmachen soll. Die Andronia läßt sich, nach Winterl, aus reiner Pottaschenlauge, nachdem dieselbe lange der Luft ausgesetzt gewesen und (wegen Anziehung der Kohlensäure) ihre Kieselerde abgesetzt hat, in Gestalt einer Erde ausfällen, wenn entweder die Lauge erst mit der 4fachen Quantität Wasser verdünnt, dann der Frostkälte ausgesetzt wird, oder wenn dieselbe sehr langsam durch einen enghalsigen Trichter mit einer Säure gesättigt wird. Nach den Untersuchungen der französischen Chemiker soll jedoch die angebliche Andronia größtentheils aus mit andern Stoffen verunreinigter Kieselerde bestehen, und andere Chemiker konnten bei Befolgung der Winterlischen Methode keinesweges Andronia erhalten (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 3. B. S. 336). Sie wurde indessen von Jacobsen (Gehl. neues Journ. d. Ch. 6. B. S. 605) wirklich dargestellt, und von diesem die von Winterl angegebenen Eigenschaften derselben als richtig bestättigt. In der neuesten Zeit wollte man die Kunst Diamanten künstlich hervorzubringen erfunden haben. Gannal gab an, durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mittelst Phosphor krystallisirten Kohlenstoff oder Diamanten erhalten zu haben. Cagniard de Latour wollte ebenfalls Diamanten dargestellt haben; die Proben, die letzterer bei der Akademie in Paris einreichte, zeigten sich aber bei der Prüfung aus krystallisirten Silicaten bestehend, die härter als reiner Quarz waren.

Der Kohlenstoff ist ein Hauptbestandtheil aller organischen, sowohl vegetabilischen, als animalischen Körper, in denen er sich mit Sauerstoff und Wasserstoff, auch oft noch mit Stickstoff verbunden befindet. Er geht ferner mit sehr vielen chemisch-einfachen, sowohl nichtmetallischen, als metallischen Stoffen Verbindungen ein.

Der Kohlenstoff hat eine der größten Affinitäten zum Sauerstoff, vorzüglich in der Weißglühhitze; er ist mit ihm in 3 Verhältnissen verbindbar und bildet 2 Säuren und 1 Oxyd. Das erste und letzte Verhältniß entsteht durch Verbrennung der Kohle, ersteres bei unvollkommenem, und letzteres bei überschüssigem Zutritt des Sauerstoffs. Die erste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs ist das Kohlenoxydgas, die 2te ist die Sauerkleesäure, und die 3te Oxydationsstufe ist die Kohlensäure. Diese Verbindungen sind bereits schon unter den Säuren (Acidum carbonic. et oxalicum) abgehandelt worden. Proust bewirkte auch eine Verbindung des Sauerstoffs mit der gewöhnlichen Kohle dadurch, daß er dieselbe mit Salpetersäure von 18° behandelte, wodurch sie eine Gewichtsvermehrung erhielt. Nachdem diese Kohle durch sorgfältiges Auswaschen mit kochendem Wasser von aller anhängenden Säure gereinigt und wieder getrocknet worden war, gerieth sie, in einer kleinen Retorte erhitzt, in eine lebhafte Bewegung und entwickelte unter einer Art von dumpfer Verpuffung eine große Menge kohlensaures Gas und gas-

förmiges Kohlenoxyd, nebst Wasserdämpfen, welche letztere sich in der Vorlage zu Wasser verdichteten. Kalilauge, welche selbst im Sieden keine Wirkung auf gewöhnliche reine Kohle äußert, löst oxydirte Kohle, selbst wenn die Lauge schwach ist, auf, und nimmt davon eine braune Kaffeefarbe an.

Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich in vielen Verhältnissen mit einander zu festen, flüssigen und gasförmigen Körpern. Die meisten dieser Verbindungen gehören zu den organischen Körpern und sind alle flüchtiger Natur. Der Kohlenstoff stellt mit dem Wasserstoff 2 verschiedene Gasarten dar, nehmlich 1.) Kohlenwasserstoffgas im minimo der Kohle (gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas, schwere brennbare Luft) und 2.) Kohlenwasserstoffgas im maximo der Kohle oder ölbildendes Gas.

Das gewöhnliche Kohlenwasserstoffgas, die schwere brennbare Luft, entwickelt sich bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper mit kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas vermengt. Eben dieses Gas entbindet sich aus stehenden Wassern durch die Fäulniß der darin befindlichen Substanzen, weshalb es auch Sumpfluft genannt wird. Es dünstet auch in verschiedenen Gegenden aus der Erde heraus, kommt in Bergwerken, so wie in Kohlengruben vor, wo man es schlagende Wetter, feurige Schwaden nennt, weil es sich an den Grubenlichtern der Bergleute mit Explosion entzündet. Zu Rheine an der Ems strömt dieses Gas aus einem verlassenen Grubenschacht heraus, wo man es zum Heitzen, indem es angezündet wird, benutzt. Das Gas soll sich auch in Steinkohlenmagazinen, so wie in Schiffen, die mit Steinkohle beladen sind, erzeugen, und wenn es, mit atmosphärischer Luft gemengt, zufällig entzündet wird, gefährliche Explosionen veranlassen. Es läßt sich rein aufsammeln, wenn man den in Sümpfen befindlichen Schlamm mit einem Stock aufrührt und die in die Höhe steigenden Luftblasen vermittelst eines Trichters in eine mit Wasser angefüllte Flasche leitet. Es enthält kaum Spuren von Kohlensäure, die jedoch durch Schütteln mit Kalkwasser leicht entfernt werden können.

Das schwere brennbare Gas hat keinen Geschmack, allein einen unangenehmen, empyreumatischen Geruch; es brennt mit glänzender, gelblicher Flamme, die nicht leuchtet, ist schwerer, als reines Wasserstoffgas, aber leichter, als atmosphärische Luft. Zum Einathmen ist es untauglich; kleine Thiere werden davon augenblicklich getödtet. Das Wasser absorbirt $\frac{1}{30}$ seines Volumens dieses Gases. Wird es wiederholt durch eine glühende Röhre geleitet, so verwandelt es sich unter Abscheidung der Kohle in reines Wasserstoffgas von doppeltem Umfange. Mengt man 1 Volum Kohlenwasserstoffgas mit 2 Volumen Sauerstoffgas und zündet das Gemenge an, so explodirt es heftig; dasselbe geschieht mit einem Gemenge von 1 Volum Kohlenwasserstoffgas und 10 Vol. atmosphärischer Luft. Die Producte des Verbrennens des Kohlenwasserstoffgases mit Sauerstoffgas sind Wasser und kohlensaures Gas. Es besteht aus 1 Volum gasförmigem Kohlenstoff und 4 Volum Wasserstoffgas, zur Hälfte vont Volum des letztern condensirt; in 100 Theilen dem Gewichte nach enthält es 75,38 Kohlenstoff und 24,62 Wasserstoff. Da sich dieses Gas

oft in den Bergwerken entzündet durch die Lampen der Arbeiter, die dann dadurch getödtet werden, so hat Davy eine Sicherheitslampe beschrieben, welche diese Entzündung nicht verursachen kann. Es wird nehmlich die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Messingdraht umgeben, wo nur innerhalb des Drahtgeflechtes eine Verpuffung entsteht, allein weil das Gas vom Metalle, das demnach nicht bis zum Glühen heiß werden muß, abgekühlt wird, so kann sich die Entzündung dem Gase außerhalb des Gewebes nicht mittheilen, auch wird zum Theil die Gasmischung innerhalb des Drahtgeflechtes durch die Hitze so verdünnt, daß sie nicht mehr entzündlich ist.

Das ölbildende Gas bildet sich bei der trocknen Destillation organischer Körper vorzüglich reichlich aus Fetten, Harzen, Steinkohle ꝛc., gewöhnlich in Verbindung mit dem schweren, brennbaren Gase, so wie mit Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gase. Es erzeugt sich ferner in großer Menge, wenn man 1 Th. Alkohol und 4 Theile Vitriolöl in einer Retorte zusammenmischt, und läßt sich auffangen, wenn in deren Hals eine Gasleitungsröhre eingekittet ist. Schon in der Kälte entwickelt sich das Gas, welches bei gelinder Erwärmung der Retorte noch häufiger erscheint und kann von dem es gewöhnlich begleitenden schwefligsauren Gas durch Schütteln mit Kalkwasser befreit werden. Das Gas wird hier in Folge der Zersetzung des Alkohols, der durch das große Verhältniß der Säure bestimmt wird, in Wasser und ölbildendes Gas zu zerfallen, gebildet, ähnlich wie bei einer zu weit getriebenen Ätherdestillation (s. den Artikel Äther und Alkohol).

Das ölbildende Gas ist farblos, beinahe so schwer, wie die atmosphärische Luft, von einem starken, unangenehmen Geruch, nicht athembar, auch das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend. Es ist aber selbst höchst brennbar; wird es bei Zutritt der atmosphärischen Luft entzündet, so brennt es mit einer sehr hellleuchtenden, gelblichweißen Flamme, die heller ist, als das gewöhnliche Kerzen- oder Lampenlicht, in welchem es auch den hellleuchtenden Antheil ausmacht, es absorbirt dabei das 3fache seines Volumens Sauerstoffgas und bildet kohlensaures Gas und Wasser. Wird es in Berührung mit Sauerstoffgas entzündet, so erfolgt eine heftige Detonation, wobei das Gefäß, in dem das Gasgemenge eingeschlossen war, zertrümmert wird; die Verpuffung ist heftiger, als die des Knallgases (eine Mischung aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas), weil in dem ölbildenden Gas das Wasserstoffgas sich im verdichteten Zustande befindet. Wird das ölbildende Gas durch eine rothglühende Röhre geleitet, so scheidet sich Kohle aus, und das frei werdende Wasserstoffgas nimmt das 2fache Volumen des Gases ein. Das ölbildende Gas besteht aus 1 Volumen Kohlenstoffdampf und 2 Volumen Wasserstoffgas auf 1 Volumen condensirt; in 100 Theilen enthält es dem Gewichte nach 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Dieses Gas hat den Namen ölbildendes Gas wegen seines Verhaltens zum Chlor erhalten, womit es sich condensirt und eine ölartige, dem Chloräther ähnliche, aber von diesem verschiedene Flüssigkeit bildet (s. Chlornaphtha). Das ölbildende Gas hat in den letzten Jahren sehr häufige Anwendung zur Erleuchtung gefunden, und die

Gasbeleuchtung mittelst desselben ist zu großer Vollkommenheit gebracht worden. Es wird zu diesem Behuf aus Steinkohlen dargestellt, die in eigenen gußeisernen Gefäßen bis zum Rothglühen erhitzt werden. Das erhaltene Gas wird dann durch ein Gemenge von Kalk und Wasser geleitet, wo es von Schwefelwasserstoffgas und kohlens. Gas, die sich mit dem Kalk verbinden, befreit wird. Das übrigbleibende Gas enthält dann noch außer dem ölbildenden Gas Kohlenwasserstoffgas mit der geringeren Menge Kohle und etwas Kohlenoxydgas, verdankt aber seine leuchtende Eigenschaft beim Verbrennen einzig und allein dem darin befindlichen ölbildenden Gas. Da Öle, Fett und Talg eine größere Menge ölbildendes Gas, als andere Körper, geben, so benutzt man wohlfeile und geringe Öle, die sonst in Lampen nicht gut brennen, zur Darstellung des Leuchtgases und zersetzt sie auf die Weise, daß man das Öl oder geschmolzene Fett in verschlossene glühende Cylinder von Gußeisen fallen läßt, aus welchen das erzeugte Gas dann weiter geleitet wird. Das Ölgas bedarf keiner weitern Reinigung und leuchtet heller, als das aus Steinkohlen dargestellte. Ein sehr vorzügliches Leuchtgas, dessen Leuchtvermögen sich zu dem des Steinkohlengases = 2,5 : 1 verhält, und welches viel wohlfeiler, als das Ölgas, dargestellt werden kann, wird aus dem Pechöl und Theer bereitet. Das aus Holz oder Torf gewonnene Gas enthält nur wenig ölbildendes Gas, gibt daher auch nur eine wenig leuchtende Flamme.

Außer den beiden so eben beschriebenen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff gibt es nun noch mehrere andere, die sich hier anschließen, und von denen einige mit dem ölbildenden Gas isomerisch sind. Dahin gehören 1.) das sogenannte Weinöl (Ätherin), welches sich bei der etwas zu weit fortgesetzten Destillation bei der Ätherbereitung oder bei der Destillation von 1 Theil Alkohol mit 2½ Vitriolöl und Kochen des schwefelsäurehaltigen Destillats mit Wasser erzeugt (s. Äther). 2.) Das Paraffin, ein talgähnlicher Körper, der sich vorzüglich bei der trocknen Destillation des Holzes bildet und mit dem ölbildenden Gas isomerisch ist (s. brenzliches Öl). 3.) Das Naphtholin, vorzüglich ein Produkt der Verrußung und dem Paraffin nahe stehend. Ferner bestehen mehrere flüchtige Öle, Terpentinöl, Citronenöl, Steinöl ꝛc. aus Kohlenstoff und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen. Das ölbildende Gas kann durch einen Druck von 1200 Atmosphärien in eine tropfbarflüssige Form übergeführt werden, und Faraday (Trommsd. Journ. XII 1. 1826. S. 346) untersuchte eine ölartige Verbindung, die durch Comprimirung der zur Erleuchtung dienenden Gasarten in den tragbaren Gasbehältern, wo sie eine Compression von 28—30 Atmosphärien erleiden, sich erzeugt hatte.

Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich zwar nicht direct mit einander verbinden; allein die durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnene Kohle ist eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und nur bald mehr, bald weniger mit andern Stoffen vermengt. Eine aus 3 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff zusammengesetzte Stickstoffkohle scheidet sich bei der

freiwilligen Zersetzung des wässerigen Cyans und der Blausäure in braunen Flocken aus, welche Kohle an der Luft längere Zeit geglüht, vollständig verglimmt, bei kürzerem Glühen aber den Stickstoff verliert, so daß sie dann, mit Kali erhitzt, kein Cyankalium mehr liefert, während die nicht an der Luft erhitzte Kohle diese Verbindung erzeugt. Eine aus gleichen At. Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Verbindung ist das Cyan, welches schon oben bei der Blausäure eine Stelle gefunden hat.

Cinchonium et Chinium. Chinaalkaloide. Cinchonin und Chinin.

In den Chinarinden hat man in neuerer Zeit 2 einander zwar ähnliche, aber doch in vielen Eigenschaften wieder von einander abweichende Pflanzenbasen entdeckt, die mit den Namen Cinchonin und Chinin bezeichnet worden sind. Diese Pflanzenbasen sind in den Chinarinden theils an eine besondere Säure, die Chinasäure, theils an einen eigenthümlichen Farbstoff an das Chinaroth, und an den rothen eisengrünenden Gerbstoff der China gebunden, und werden bei Einwirkung des Wassers auf die zerstoßene Rinde nur theilweise als saure, leicht auflösliche Salze daraus aufgelöst, während ein großer Antheil der Alkaloide im basischen Salzzustande, und an die Farbstoffe gebunden, in der Chinarinde zurückbleibt. Gewöhnlich kommen beide Alkaloide zugleich in der Chinarinde vor; die grauen und braunen Chinaarten enthalten aber bei vorwaltendem Cinchonin nur wenig Chinin, dagegen sich in der Königschinarinde größtentheils nur Chinin und sehr wenig oder gar kein Cinchonin findet. In der rothen Chinarinde scheinen beide Alkaloide in fast gleicher Menge vorhanden zu seyn, in der gewöhnlichen gelben Chinarinde aber das Verhältniß derselben zu variiren, das Cinchonin jedoch stets vorherrschend zu bleiben. In Bezug auf die Bereitung der Chinabasen ist zuvörderst zu bemerken, daß, da die Chinarinden im Allgemeinen beide Alkaloide zugleich enthalten, man auch beide fast stets zugleich und durch das nehmliche Verfahren gewinnt. Zur Bereitung des Cinchonins wird gewöhnlich die graue und zur Darstellung des Chinins die Königschinarinde angewendet. Aus der gelben Chinarinde können jedoch beide Alkaloide mit Vortheil dargestellt werden. Es sind viele Darstellungsarten der Chinabasen vorhanden; die leichtesten und kürzesten sind aber diejenigen, wo die Ausziehung der Rinde mit Wasser und Zusatz von Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) geschieht, wodurch die in der Rinde enthaltenen Chinasalze in leicht auflösliche saure salz- oder schwefelsaure Salze verwandelt und als solche vollständig extrahirt werden. Aus diesen Salzen fällt man dann durch ein Alkali oder eine alkalische Erde die Chinabase aus, löst dieselbe wiederholt in Alkohol auf und destillirt von der geistigen Auflösung den Alkohol ab, wo die Base im Rückstande bleibt. Das Chinin wird auf folgende Weise dargestellt: Gute gröblich gepulverte Königschina digerire man mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, welches mit $\frac{1}{8}$ Salz- oder Schwefelsäure angesäuert wurde,

24—48 Stunden unter fleißigem Umrühren bei 60—75° in einem irdenen Topf, gieße dann das Flüssige durch ein Tuch, presse den Rückstand stark aus und ziehe solchen wiederholt bis zur gänzlichen Erschöpfung mit schwach gesäuertem Wasser aus. Alle Flüssigkeiten werden nun, nachdem die letzten schwachen Auszüge durch Verdampfen in gelinder Wärme concentrirt worden sind, zusammengegossen, mehrere Tage in offenen Gefäßen unter öfterm Umrühren der Luft zur Oxydation und Trennung des Farbestoffs ausgesetzt und hierauf nach dem Klären und Filtriren mit gepulvertem, krystallisirtem, kohlensaurem Natrum so lange versetzt, bis bei bedeutendem Überschuß desselben keine Trübung mehr entsteht. Nun wird der Niederschlag, aus Chinabase und Farbstoff bestehend, durch Filtriren, Pressen und Waschen mit wenig Wasser von der Lauge getrennt (aus welcher durch Verdampfen zur Trockne und Ausglühen das kohlens. Natrum wieder gewonnen werden kann), getrocknet, zerrieben und mit dem 5—6fachen Gewicht 80—90 procentigen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Erschöpfung ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird durch Digestion mit Blutlaugenkohle völlig entfärbt, durch Destillation bis auf $\frac{1}{4}$ eingeengt und dem Erkalten überlassen. Gewöhnlich krystallisirt etwas Cinchonin heraus und zugleich scheidet sich auch etwas Chinin als harzähnliche Masse ab; die klare Lösung ist von den Cinchoninkrystallen abzugießen, das abgesetzte Chinin aber mit wenig verdünntem Alkohol wieder aufzunehmen und mit der Lösung zu vereinigen, diese aber mit etwas Wasser versetzt der Destillation zu unterwerfen. Nachdem der Alkohol völlig abgezogen und der Rückstand erkaltet ist, bleibt das Chininhydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Masse zurück, welche durch wiederholtes Behandeln mit reinem Äther von den letzten Antheilen Cinchonin, welches im Äther unauflöslich ist, und durch Abziehen des Auszuges vom Äther getrennt, durch völliges Austrocknen, Auflösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten an der Luft oder Verdampfen in der Guericke'schen Leere aber in Krystallen erhalten werden kann.

Nach einer andern Verfahrungsart wird der saure Chinarindenauszug mit so viel Ätzkalilauge versetzt, daß die Säure noch etwas vorwaltet, um zu verhüten, daß bei dem nachherigen Verdunsten der Auflösung kein Alkaloid sich ausscheidet, hierauf die Flüssigkeit in einem kupfernen Kessel so weit abgedampft, daß für jedes Pfund der in Arbeit genommenen Rinde nur noch 2 Pfund Flüssigkeit übrig bleiben. Während dem Verdunsten scheidet sich der größte Antheil des mit aufgelösten Farbestoffs ab, von welchem man die Flüssigkeit durch ein Filter trennt und denselben mit etwas Wasser auslaugt. Das Filtrat wird nun mit so viel Kalkmilch unter fleißigem Umrühren versetzt, bis Kurkumäpapier stark davon gebräunt wird; auf 1 Pfund der in Arbeit genommenen China sind 5 bis 6 Quentchen gebrannter und mit Wasser zu einer milchähnlichen Flüssigkeit angerührter Kalk hinreichend. Der Kalk, sich mit der Salz- oder Schwefelsäure verbindend, scheidet die Chinabasen aus, die mit dem überschüssigen Kalk und den färbenden Stoffen den Präcipitat bilden. Zur vollständigen Zersetzung läßt man das Ganze unter öfterm Umrüh-

ren 24 Stunden stehen, filtrirt dann die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wäscht diesen mit kaltem Wasser aus, welches die salzigen Stoffe und auch einen Theil des Farbstoffes aufnimmt, befreit den Niederschlag durch Pressen von dem größten Theil der Feuchtigkeit und trocknet ihn. Derselbe wird dann zur Abscheidung der Chinabasen zerrieben und 2—3mal mit 8 Theilen kochenden Alkohol ausgezogen, sämmtliche Auszüge noch heiß filtrirt und gemeinschaftlich der Destillation unterworfen, bis (von 2 Pfund in Arbeit genommener China) ungefähr 4 Unzen übrig sind. Diese rückständige Flüssigkeit behandelt man nun wie vor angegeben worden ist, um das Alkaloid rein zu erhalten oder man kann auch dieselbe nach Absonderung des Cinchonins mit Schwefelsäure schwach übersättigen, wo sogleich das Ganze zu einer krystallinischen Salzmasse gesteht, diese auf ein Filtrum bringen, mit einem hölzernen Spatel ausdrücken, damit die gefärbte Lauge abfließe, der Salzmasse etwas kaltes Wasser zusetzen, wieder ausdrücken und dieses Verfahren noch einigemale wiederholen, um das rückständige Salz möglichst weiß zu bekommen. Löst man dann dasselbe in kochendem Wasser auf, so wird beim Erkalten schwefelsaures Chinin anschießen, das man entweder als solches benutzen oder daraus, so wie aus der rückständigen Lauge, durch Ätzlauge reines Chinin ausfällen kann.

Bei der Darstellung der Chinasalze beruht die größte Schwierigkeit in der Abscheidung der färbenden Theile, welche es unmöglich machen, die letzten Antheile des Salzes aus der gefärbten Lauge abzuscheiden. Ein Theil des Farbstoffes wird zwar von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel (Kalk) gebunden, aber Alkohol nimmt stets wieder davon auf und dieser Antheil geht dann bei der Sättigung des Alkaloids in das Salz mit über und hängt den zuletzt durch Verdunsten zu erhaltenden Salzen so innig an, daß er durch die gewöhnlichen Entfärbungsmittel, wie thierische Kohle ꝛc., nicht abgeschieden werden kann. Zugleich ändern sich durch diese Beimischung die physischen und chemischen Eigenschaften derselben. Die Salze sind unkrystallisirbar, braun, sehr leicht löslich in Wasser; Cinchonin verliert seine Krystallisirbarkeit und Chinin seine Auflöslichkeit in Äther. Diese färbende Substanz fällt zugleich mit dem Chinaalkaloid nieder, wenn man die Mutterlauge des schwefelsauren oder salzsauren Salzes mit einem Alkali fällt. Geiger (Handb. d. Pharmac. 3. Aufl. 1. B. S. 676) bewirkte die Abscheidung des Farbstoffes dadurch, daß er zu der unkrystallisirbaren Lauge Bleizucker im Überschuß setzte, eine Zeitlang digerirte, dann filtrirte. Das Filtrat war etwas entfärbt und das gefällte Bleisalz bräunlich. Als hierauf durch das Filtrat Schwefelwasserstoff bis zum Überschuß geleitet wurde, erschien die jetzt wieder filtrirte Flüssigkeit bedeutend entfärbt. Mit Knochenkohle digerirt und nach 12 Stunden filtrirt, war die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt, sie gab mit Ätzammoniakflüssigkeit, von welcher so lange zugesetzt wurde, als ein Niederschlag entstand, reines Chinaalkaloid. Die Reinigung der gefärbten Mutterlauge gelingt einfacher dadurch, daß man die mit überschüssigem Bleizucker versetzte und damit digerirte wässerige Lösung der schwefelsauren Verbindung nach

dem Filtriren geradezu mit feingepulverter, frischgeglühter Knochenkohle so lange in Berührung stellt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff eine Färbung erfährt. Die Knochenkohle zerlegt das Bleisalz und entfärbt die Flüssigkeit ganz. Dann ist die Chinabase, wie angegeben, durch ein Alkali zu fällen. Die färbende Substanz hängt der Chinabase so fest an, daß ein Theil der letztern beim Entfärben mit thierischer Kohle mit niederfällt. Man gewinnt das Alkaloid (mit etwas brauner Substanz verbunden) durch Behandeln der Kohle mit kochendem Alkohol. Duflos (Schw. Jour. LXII S. 303) hat ein Verfahren angegeben, die Chinaalkaloide aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge von Bereitung des schwefels. Chinins abzuscheiden, welches sich auf die Unveränderlichkeit der Chinabasen durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gründet. Man mischt zu der bis zur Syrupsdicke abgedampften Mutterlauge nach und nach unter fortwährendem Umrühren mit Vermeidung zu starker Erhitzung die Hälfte ihres Gewichts nicht rauchender conc. Schwefelsäure, läßt das Ganze einige Stunden stehen, verdünnt die Mischung mit der 10—12fachen Menge Wasser, neutralisirt die überschüssige Säure zum größten Theil, doch nicht ganz, durch Kalkmilch, trennt die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen von dem entstandenen Gyps und digerirt sie mit einer verhältnißmäßigen Menge Beinschwarz (thierische Kohle). Man filtrirt die Flüssigkeit abermals, fällt sie mit Kalkmilch in geringem Überschusse, sammelt den Niederschlag, trocknet und behandelt ihn in fein gepulvertem Zustande zu wiederholtenmalen mit 80 PC. Alkohol, mit der Vorsicht, die alkoholische Flüssigkeit noch heiß zu filtriren, falls man mit einer an Cinchanin reichen Lösung zu thun hat. Die farblose geistige Flüssigkeit wird nun im Wasserbade bis zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rückstand 24 Stunden lang bei Seite gesetzt, hierauf die aufschwimmende chininhaltige Flüssigkeit von dem herauskrystallisirten Cinchonin abgegossen, letzteres mit schwachem Alkohol ausgewaschen, gesammelt und getrocknet. Die chininhaltigen Flüssigkeiten werden vermischt, mit Schwefelsäure gesättigt, eine verhältnißmäßige Menge Wasser zugesetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand noch siedendheiß durch Fließpapier, worüber eine Lage Thierkohle gebreitet ist, filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin in blendendweißer Gestalt heraus.

Herrmann setzt zu dem mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Chinaauszug, der bis zu dem spez. G. von 1,00—1,109 verdampft worden, so viel Zinnchlorürlösung, bis die Flüssigkeit nur noch eine weingelbe Farbe hat (wozu auf den Auszug von 1 Pfund China ungefähr $\frac{1}{2}$ Loth Zinnchlorür erforderlich ist). Die Flüssigkeit ist dann von dem entstandenen Bodensatz hell abzuziehen, und das in ihr noch aufgelöste Zinn mit einer Auflösung von Schwefelkalium abzuscheiden, wobei jedoch von diesem kein Überschuß angewendet werden darf, weil sonst auch Chinabase mit gefällt werden würde. Nach einigen Tagen Ruhe erscheint der Chinaauszug fast wasserhell, aus welchem dann, nachdem derselbe von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirt worden ist, die Chinabasen ausgeschieden werden können. Der Auszug der Königschina

wird beim Vermischen mit Zinnsolution nicht gleich getrübt, aber beim nachherigen Zusatz von Schwefelkalium erscheint er ebenfalls fast ganz farblos. Da mit dem Zinn etwas von den Chinabasen mit niederfällt, so ist der Zinnniederschlag zu trocknen und bei einer künftigen Chinaausziehung wieder mit anzuwenden.

Die Darstellung des Cinchonins, wozu man vorzüglich die braunen und grauen Chinarinden anwendet, geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Chinins. Seiner schweren Löslichkeit wegen muß aber dabei mehr Hitze und starker Alkohol angewendet werden, übrigens krystallisirt es eben deßwegen beim Erkalten sehr leicht und rein aus der chininhaltigen Cinchonin-Lösung.

Andere Darstellungsmethoden der Chinabasen finden sich in Fechners Repertorium der organischen Chemie 1. B. S. 450—460 aufgezeichnet. Wir erwähnen hier nur noch der von Henry (Journ. d. Pharm. Mai 1835. S. 213) angeführten Bereitungsart der Alkaloide überhaupt, die sich darauf gründet, daß der Gerbestoff die schwach säuerlichen Lösungen der Salze aller organischen Alkaloide niederschlägt, und zwar mit solcher Vollständigkeit, daß durch denselben selbst aus Flüssigkeiten, woraus durch die gewöhnliche Behandlung mit Alkalien nichts mehr gefällt werden kann, der Rest des Alkaloids niedergeschlagen wird. Im Allgemeinen ist das Verfahren folgendes: Man nimmt entweder das Pulver des zu behandelnden Pflanzentheils oder den frisch ausgepreßten Pflanzensaft oder ein auf passende Weise bereitetes Extract und behandelt mit lauem, durch Schwefelsäure leicht angesäuertem Wasser. Die nach dem Ausdrücken erhaltene klare und erkaltete Flüssigkeit sättigt man beinahe vollständig, mit einem Alkali, und setzt dann einen concentrirten Aufguß von Galläpfeln oder Eichenrinde so lange zu, als noch ein Niederschlag entsteht; filtrirt den Niederschlag ab, wäscht und drückt ihn wohl aus, vermischt ihn dann mit einem leichten Überschuß von pulverisirtem, gelöschtem Kalk; nachdem das Gemisch ins Rothbraune übergegangen ist, wird es im Wasserbade getrocknet, bis es ein feines Pulver darstellt. Dieses Pulver wird in der Wärme mit Alkohol oder Äther behandelt und durch Destillation der filtrirten Flüssigkeit das Alkaloid gewonnen. Überläßt man den Destillationsrückstand der Luft, so krystallisirt das Alkaloid meist nach einigen Tagen; noch besser thut man, dasselbe mit Schwefelsäure zu sättigen, die durch freiwillige Krystallisation erhaltenen Krystalle oder körnige Masse abzufiltriren, wieder zu lösen und durch nochmalige Krystallisation zu reinigen, darauf aber auf die gewöhnliche Weise das Alkaloid aus seinem schwefelsauren Salze durch Magnesia (die man gleich der Kalkerde im Überschuß zusetzt) zu fällen, in siedendem Alkohol oder Äther aufzunehmen und krystallisiren zu lassen. Bei flüchtigen Alkaloiden sind einige Modificationen anzubringen. Bei Chinin und Cinchonin wurde die säuerliche alkoholische Abkochung mit Bleioxydhydrat behandelt, der Destillationsrückstand der klaren Flüssigkeit mit Essigsäure gesättigt und die verdünnte Flüssigkeit mit Gerbstoff gefällt; der Erfolg war vollständig. Auch aus den gelben Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins gelingt es, durch Gerbstoff alles Chinin und Cinchonin zu

erhalten, welches durch die Gegenwart der färbenden Substanz am Krystallisiren gehindert wurde.

Pelletier und Desprez (Dingl. polyt. Journ. L. S. 112) bedienen sich zur Ausscheidung des Chinins aus dem durch Kalk im schwefelsauren oder salzsauren Chinaauszug erzeugten Niederschlag, nachdem er getrocknet ist, statt des Alkohols eines ätherischen Öls, wozu sich am besten Terpentinöl eignet, mit dem sie den Niederschlag 7- bis 8mal behandeln. Bei Anwendung eines fetten Öls muß vorher der Kalk aus dem genannten Niederschlag entfernt werden, damit sich nicht eine unlösliche Kalkseife bildet. Der Niederschlag ist deshalb in einer Säure aufzulösen, das rohe Chinin mit Ammoniak zu fällen, und dieser Niederschlag dann mehrmals mit Öl zu behandeln. Um das Chinin daraus zu gewinnen, schüttelt man das Öl mit salzsäurehaltigem Wasser, trennt die Flüssigkeit vom Öl und schlägt aus ersterer das Alkaloid nieder. Diese Procedur ist aber keinesweges praktisch und steht den übrigen Ausscheidungs- und Reinigungsmethoden des Chinins weit nach.

Um die zwei Chinabasen, das Chinin und Cinchonin, von einander zu trennen, und jede derselben isolirt darzustellen, gibt es mehrere Verfahrungsarten. Da das Cinchonin leicht, das Chinin aber nur schwierig aus der alkoholischen Auflösung krystallisirt, so kann man das mit Chinin vermengte Cinchonin im kochenden Alkohol auflösen, die Auflösung bis auf die Hälfte verdunsten, wo beim Erkalten das Cinchonin in Krystallen anschießt, das leicht auflösliche Chinin aber in der Auflösung zurückbleibt. Letzteres läßt sich dann durch Verdampfen der rückständigen Lauge zur Trockne, Auflösen in Äther ꝛc., wie bereits oben erwähnt wurde, gewinnen. Am leichtesten lassen sich die zwei Chinabasen dadurch von einander trennen, daß man sie in etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure auflöst und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Beim Erkalten der Flüssigkeit schießt daraus saures schwefelsaures Chinin an, das Cinchoninsalz bleibt aber, da es viel auflöslicher ist, in der Mutterlauge zurück, mit nur noch sehr wenig Chininsalz verbunden. Um nun das Cinchonin aus der rückständigen Flüssigkeit abzutrennen, verdünnt man sie, wenn sich kein Chininsalz mehr daraus ausscheidet, mit Wasser, und fügt derselben so lange Ätzlauge bei, als noch ein Niederschlag erscheint, den man mit kaltem Wasser auswascht, trocknet und in kochendem Alkohol auflöst. Das Cinchonin wird während des Erkaltens und später bei erneuertem Abdampfen der filtrirten Auflösung in kleinen Krystallen daraus anschießen, das Chinin aber mit nur noch wenig Cinchonin in der Flüssigkeit gelöst bleiben, woraus es durch Verdunsten derselben bis zur Trockne abgeschieden und dann durch nochmaliges Auflösen in Äther von dem Cinchonin gereinigt werden kann. Das krystallisirte saure schwefelsaure Chinin wird mit wenig Wasser abgespühlt, in heißem dest. Wasser aufgelöst und mit Ätzlauge gefällt; das Chinin scheidet sich in weißen Flocken ab, die reines Chinin sind, das nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser getrocknet und aufbewahrt wird. Das meiste Cinchonin enthält die China fusca Huanuco, nehmlich in

100 Pfund als Maximum 43,750 Unzen. Aus der China regia werden als Maximum aus 1 Pfund 280 Gran Chinin gewonnen.

Das Chinin erscheint im gefällten Zustande oder durch Abdampfen seiner Auflösung dargestellt als eine poröse grauweiße Masse, die beim Zerreiben zu einem weißen Pulver wird. Es krystallisirt aber auch, obwohl schwierig, wenn seine gesättigte Auflösung in Alkohol der freiwilligen Verdunstung überlassen bleibt, in büschelförmig zusammengehäuften, seidenglänzenden Nadeln. Nach Robiquet (Fechners Repert. d. or. Ch. 1. B. S. 463) setzt sich das Chinin, wenn man einer kochenden und ziemlich verdünnten Auflösung von schwefels. Chinin ein Alkali zusetzt, und die das freigemachte Chinin enthaltende Flüssigkeit noch heiß filtrirt, beim Erkalten in schwarzen Platten oder Blättern ab, welche schöne Ramificationen oder Wölbungen bilden. Sowohl das krystallisirte, als das gefällte Chinin enthalten an 4 PC. Wasser; wird es bis 120° C. erhitzt, so schmilzt es unter Verdampfung des Wassers zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei stärkerer Erhitzung unter Bräunung und Ausstoßen von empyreumatischen Dämpfen zersetzt, und es verbrennt vor dem Löthrohr ohne Rückstand. Wird es in einer Retorte erhitzt, so verdichten sich die weißen Dämpfe des Chinins an den Wänden der Vorlage zu einem gleichförmigen Überzuge ohne Flocken, und die Zersetzung tritt bald mit dem eigenthümlichen unangenehmen, brandigen Geruche ein, und es bildet sich eine kohlige schwarze Substanz. Wird das Chinin im luftleeren Raume geschmolzen, so bildet es beim langsamen Erkalten auf seiner Oberfläche krystallinische Punkte, von denen nach allen Richtungen hin Strahlen auslaufen, so daß ein deutliches Moiré erscheint. Wenn man das geschmolzene Chinin ins Wasser gießt, so schwillt es allmählig auf, zerfällt und nimmt Wasser auf. Das Chinin ist luftbeständig, geruchlos, äußerst bitter schmeckend, und scheint an der Luft keine Kohlensäure aufzunehmen. Nach Duflos (Schw. Journ. LXII S. 304) lösen 1000 Gran Wasser im Sieden 3,75 Chinin auf, wovon sich beim Erkalten 1 Gran wieder ausscheidet. Alkohol von 90 p. C. (0,820) löst im Sieden gegen die Hälfte seines Gew. Chinin, welche Auflösung beim Erkalten nichts absetzt, bei langsamem Verdampfen aber das Chinin in kleinen perlmutterartig glänzenden warzenförmigen Gruppen krystallisiren läßt, dagegen es beim schnellen Abdampfen der Auflösung als eine weiche klebrige Masse zurück bleibt. Die Auflösungen des Chinins reagiren alkalisch. Äther löst es ziemlich leicht auf, auch fette und ätherische Öle nehmen es in der Wärme auf. Conc. Salpetersäure löst es zu einer farblosen Flüssigkeit auf, rauchende Schwefels. zu einer schwach gelblich gefärbten, rectifizirte nicht rauchende Schwefels. zu einer farblosen Flüssigkeit, woraus nach Verdünnung das Alkaloid durch Alkalien unverändert gefällt wird. Ätzalkalien mindern die Lösungskraft des Wassers. Die wässerige Auflösung des Chinins wird durch Gallustinktur stark getrübt, und ein weißer Präcipitat gefällt. Jodtinktur trübt die Auflösung braun, Quecksilberoxydsalzlösungen und Silbersolution dagegen weiß und Goldauflösung gelblichweiß. Henry und Delondre (Ph. Cent. B. 1833. S. 923) glaubten in der Königschina ein neues Alkaloid gefun-

den zu haben, das sie mit dem Namen Chinidin bezeichneten. Später erklärten sie jedoch, daß diese Substanz blos ein Hydrat des Chinins sey und erhalten werde, wenn man ein ganz reines von gelber Materie wohl befreites Chininsalz in einer großen Menge Wasser auflöse, das Alkaloid durch Ammoniak niederschlage, den krumigen harzartigen Niederschlag nach gehörigem Auswaschen in heißem Alkohol auflöse, zu dieser Auflösung so lange Wasser zusetze, bis sie milchig erscheint, und diese dann in der freien Luft stehen lasse. Binnen wenig Tagen werden sich die in Form eines flüssigen Harzes niedergefallenen Antheile in strahlige Krystalle verwandeln, auch die Wände von der Flüssigkeit aus mit solchen Krystallen bekleidet werden. Diese Krystalle erweichen erst in der Wärme, verwandeln sich in ein weißes Pulver, schmelzen erst über 150° C. zu einem gelben, durchscheinenden, zerreiblichen Harze, wie Colophon, ohne Entwicklung eines ammoniakalischen Produkts. Henry analysirte einen Antheil dieser geschmolzenen Materie und fand sie, wiewohl sie vollkommen durchsichtig ohne Spuren interponirter Kohle war, doch fast ganz bestehend aus Kohlenstoff, wonach er vermuthet, daß sich während des Schmelzens ein eigenthümliches, stickstoffhaltiges, complexes Radical, welches vielleicht die Alkalinität des Chinidins bedinge, entbunden habe. Die Salze, welche das Chinidin bildet, sind bloß viel leichter krystallisirbar, als die aus gewöhnlichem Chinin dargestellten Salze. Die Krystallisation des Chinidins ist seinem Wassergehalt beizumessen, welcher auf 1 At. Alkaloid 1 At. Wasser beträgt. Nach Liebigs Analyse (Pharm. C. B. 1831. S. 316) enthält das Chinin: Kohlenstoff 75,76, Wasserstoff 7,52, Stickstoff 8,11, Sauerstoff 8,61. Dieses entspricht 10 At. Kohlenstoff, 24 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff, 2 At. Sauerstoff.

Mit Säuren bildet das Chinin die Chininsalze. Diese sind entweder neutral, oder die Säure waltet darin vor; sie sind meistens krystallisirbar, zeigen oft einen Perlmutterglanz, färben sich zum Theil am Sonnenlichte gelb oder braun, und werden fast alle vom Wasser, obgleich schwerer als die Cinchoninsalze aufgelöst. Mehrere dieser Salze sind auch in Äther und Alkohol auflöslich und alle diejenigen Salze, die sich in Wasser auflösen, werden auch vom verdünnten Alkohol aufgenommen. Die Chininsalze schmecken ausgezeichnet bitter nach China; ihre Auflösungen verhalten sich ebenso, wie die Chininlösung, werden daher von Alkalien, den alkalischen Erden, der Talkerde, der Gallustinktur und, wenn ihre Auflösungen nicht zu verdünnt sind, auch von Sauerkleesäure und Weinsteinsäure gefällt.

Das Cinchonin schießt durch langsames Verdunsten aus seiner alkoholischen Auflösung in kleinen, farblosen, durchsichtigen, geschobenen 4seitigen Prismen oder in dünnen prismatischen Nadeln an, welche das Licht stark brechen, bei 165° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erstarren zu einer krystallinischen Masse gesteht, ohne Gewichtsverlust erlitten zu haben. Es ist luftbeständig, geruchlos und schmeckt anfangs schwach, später aber stark und anhaltend bitter, dem Chinin ähnlich. Es sublimirt bei geringer Erhitzung leicht, als ein dicker, weißer Dunst, unter Verbreitung eines nicht

unangenehmen Geruchs, und verdichtet sich in der Vorlage zu einem weißen, flockigen, der Lana philosophica ähnlichen Sublimat, der unverändertes Cinchonin zu seyn scheint, in starker Hitze wird es aber sogleich ganz zerlegt und an der Luft entzündet verbrennt und verglimmt es vollständig. Im kalten Wasser ist es fast unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Theile. In Alkohol ist es viel schwerer auflöslich, als das Chinin, leichter jedoch in heißem, am leichtesten aber in absolutem Alkohol. Die Auflösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch. Das noch mit Farbstoff und Chinin verbundene Cinchonin ist auch im wässerigen Alkohol ziemlich leicht löslich. Von Äther wird es fast nicht aufgelöst und nur in geringer Menge von den Ölen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpeters., in welchen es sich nicht auflöst, wirken auf das Cinchonin nicht zersetzend; die verdünnten Säuren nehmen es dagegen auf. Die erkaltete, wässerige Auflösung des Cinchonins verhält sich (wegen zu geringen Gehaltes an Cinchonin) indifferent zu den Reagentien, mit Ausnahme der Gallustinktur, welche eine weiße Trübung erzeugt. Nach Liebig besteht es aus 77,81 Kohlenstoff, 7,87 Wasserstoff, 8,87 Stickstoff und 5,93 Sauerstoff; dieses entspricht 20 At. Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 2 At. Salpeterstoff, 1 At. Sauerstoff. Das Cinchonin verhält sich gegen die Säuren, wie das Chinin, und gibt sowohl neutrale, als saure Salze, die zwar meistens krystallisirbar, aber auflöslicher, als die Chininsalze sind. Sie besitzen einen sehr bittern, dem der Chininsalze nicht unähnlichen Geschmack und werden gleich diesen von den Alkalien, der Gallustinktur ꝛc. gefällt.

Die 2 Chinabasen werden nur selten für sich als Arzneimittel angewendet, sondern gewöhnlich in Verbindung mit Säuren als neutrale oder saure Salze. Sie müssen die hier angeführten Eigenschaften besitzen, sich völlig in kochendem Alkohol, so wie in salzsaurem Wasser zu einer bitter schmeckenden Flüssigkeit auflösen und beim Erhitzen an der Luft vollständig verbrennen. Die übrigen Prüfungen sind bei Chin. sulphur. angegeben. Die Chinaalkaloide äußern nicht, wie so viele andere organische Pflanzenbasen, giftige Wirkungen auf den lebenden Körper, sondern bringen bloß bei gesunden Personen eine dem Kaffee ähnliche allgemeine Aufregung hervor. Bemerkenswerth ist aber ihre Heilkraft für Wechselfieber, indem sie das wirkende Princip der Chinarinde in dieser Hinsicht sind.

Chinium sulphuricum. (Sulphas quinicus.) Schwefelsaures Chinin.

Dieses Salz wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des unreinen Chinins mit Schwefelsäure erhalten, indem man nehmlich sämmtliches unreine Chinin in verdünnter Schwefelsäure, ohne daß diese vorwaltet, auflöst, die Auflösung krystallisiren läßt und das Salz weiter, wie schon erwähnt worden, reinigt. Aus reinem Chinin bereitet man es auf die Weise, daß man dieses in der kleinsten Menge gewöhnlichen Alkohols auflöst und die Auflösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit

nicht mehr alkalisch, sondern vielmehr schwach, aber kaum merklich sauer reagirt, worauf das Ganze in einem flachen Teller bei gelinder Wärme verdunstet wird. Die zurückbleibende Salzmasse, das schwefelsaure Chinin ist hierauf in der 30 bis 40fachen Gewichtsmenge kochenden destillirten Wassers aufzulösen, die Auflösung kochend heiß zu filtriren und in einer Porzellanschale der Krystallisation zu überlassen. Die Krystalle sind dann von der überstehenden Flüssigkeit vermittelst eines Filters zu trennen, mit kaltem Wasser abzuspühlen und auf Druckpapier zu trocknen. Aus der abgegossenen Flüssigkeit wird beim Abdampfen derselben sich noch etwas Chininsalz abscheiden, bis zuletzt, wenn dem Chinin noch Cinchonin beigemengt war, auch schwefelsaures Cinchonin in säulenförmigen Krystallen anschießt, das man besonders sammelt. Das schwefelsaure Chinin läßt sich auch so darstellen, daß man das Chinin blos mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesem bis zur schwachen Röthung des Lakmus verdünnte Schwefelsäure zusetzt, die Salzmasse dann mit wenig destill. Wasser vermengt, sie auspreßt und hierauf in kochendem Wasser auflöst, wo dann das Salz beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt. Ein gefärbtes Salz kann durch Digeriren seiner Auflösung mit etwas gereinigter Thierkohle entfärbt werden.

Das schwefelsaure Chinin bildet zarte, seidenartig glänzende (gewöhnlich büschelförmig zusammengehäufte) etwas biegsame Nadeln und längliche Blättchen, welche zusammengehäuft eine so leichte und lockere Masse darstellen, wie die Magnesia ist. Es hat einen sehr bittern Geschmack, ist in der 750fachen Menge Wasser von 15 völlig klar auflöslich, leichter aber in kochendem W., aus welcher Auflösung es sich beim Erkalten herauskrystallisirt, und wird vom Alkohol leicht, vom Äther aber nur in geringer Menge aufgelöst. Wenn man die Auflösung desselben in Wasser durch einige Tropfen Schwefelsäure unterstützt, so entsteht bekanntlich eine etwas bläuliche und opalisirende Lösung. Dieses Opalisiren und diese Färbung müssen von einem in der Flüssigkeit sein suspendirten Körper herrühren. Das saure schwefelsaure Chinin ist sehr gut und völlig hell in Wasser löslich, die Schwefelsäure vermehrt demnach die Löslichkeit des Chinins; auf der andern Seite ist jedoch die gesättigte Auflösung des neutralen schwefels. Chinins ebenfalls völlig klar, und dennoch tritt bei Zusatz von etwas Schwefels. zu letzterer Lösung bläuliche Färbung und Opalisiren ein. André (Journ. d. Pharm. Mars. 1836. S. 127) erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, daß die Alkaloide überhaupt als harzsaure Ammoniaksalze zu betrachten seyen: in dem schwefels. Chinin sey nur ein Theil des Ammoniaks durch Schwefels. gesättigt, das Harz werde also noch durch das übrige Ammoniak aufgelöst erhalten; Zusatz von Schwefelsäure entziehe ihm dieses, und es scheide sich demnach opalisirend aus; neutralisirt man die zugesetzte Säure wieder durch Ammoniak, so wird die Lösung wieder klar. Daß die Säuren im Überschuß dennoch die Löslichkeit der Alkaloide vermehren, ist wieder aus der Auflöslichkeit der Harze in verd. Säuren zu erklären. So viele Andeutungen jedoch für die Existenz einer solchen Constitution in dem Verhalten der Alkaloide liegen, so wenig ist es

jedoch bis jetzt gelungen, directe Beweise für diese Ansicht aufzufinden. — Kommt schwefelsaures Chinin mit Salepschleim in Berührung, so coagulirt der Schleim nach einiger Zeit zum Theil und macht die Mischung ungleich. Es phosphorescirt bei einer Erhitzung bis zu 80 R., ein ziemlich starkes Licht verbreitend, wenn dabei eine schwache Reibung statt findet, wobei es starke positive Electricität entwickelt. Als Kastner (d. Archiv II. B. S. 418) mehrere Gran schön krystallisirtes schwefels. Chinin in einem Barometerröhrchen über der Alkohollampe gelinde erhitzte, so stiegen bald schön purpurrothe, den Indigdämpfen ähnliche Dünste auf, die sich an dem obern Theil der Röhre — sie überkleidend und lebhaft purpurröthend — anlegten. Wird die Auflösung des schwefelsauren Chinins zur Entfärbung mit Kohle gekocht, so ist dabei ein äußerst unangenehm bitterer Geschmack und Chinageruch zu empfinden, indem sich etwas Salz verflüchtigt. Das neutrale schwefelsaure Chinin besteht nach Liebig aus 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 4,17 Wasser. Hiernach wäre es ein basisches Salz, nehmlich aus 2 At. Chinin, 1 At. Schwefelsäure und 2 At. Wasser zusammengesetzt. Baup hatte früher angegeben, daß dieses Salz 15 PC. Wasser enthalte, an der Luft liegend aber ¾ des Wassers entweichen lasse und dann nur noch in 100 Th. 4,31 Wasser habe. Gießt man in eine wässerige Auflösung eines Chininsalzes oder des Chinins selbst flüssiges Chlor, so wird dieselbe leicht braun; opalisirte sie in Folge von Säureüberschuß, so verschwindet dieß. Nach einiger Zeit erscheint wieder eine bläuliche, opalisirende Färbung, welche bei Chlorüberschuß einer gelblichen, hellen Färbung Platz macht. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht dann ein grüner Niederschlag, der sich aber sogleich mit smaragdgrüner Farbe wieder auflöst. Ist die Chininsolution concentrirter, so ist der Niederschlag matt grün. Sättigt man die smaragdgrüne ammoniakalische Flüssigkeit genau mit einer Säure, so wird die Lösung himmelblau. Fügt man zu viel Säure auf einmal hinzu, so geht die Farbe schnell ins Violette und selbst ins Feuerrothe über. Bei Cinchonin ist die Färbung orangeroth, und nach 12 Stunden entsteht ein brauner Niederschlag.

Bei einem Überschuß an Säure geht das neutrale schwefelsaure Chinin in ein saures Salz über, das noch ein Verhältniß Schwefelsäure aufgenommen hat. Aus seiner bis zur Erscheinung einer dünnen Salzhaut abgerauchten Auflösung krystallisirt es in 4seitigen, rechtwinkligen, durchsichtigen, farblosen Krystallen, oft auch in asbestartigen Fäden; große Krystallen entstehen aber nur dann, wenn die concentrirte Auflösung desselben an einem Ort steht, wo die Temperatur der Luft etwas höher ist. Es röthet Lakmus, schmeckt aber nicht sauer, sondern ebenfalls, wie das neutrale Salz, stark bitter. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, verwittert aber, wenn die Luft etwas wärmer wird. Zur Auflösung bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 11 Theile Wasser; bei 80° R. schmilzt es in seinem eignen Krystallwasser. In absolutem Alkohol ist es schwer, dagegen im gewöhnlichen verdünnten Alkohol leicht auflöslich. Es findet sich öfters dem neutralen Salz beigemengt. Baup fand das krystallisirte Salz zusammengesetzt aus 61,644

Chinin, 13,698 Schwefelsäure und 24,638 Wasser, das verwitterte besteht aus 31,819 Chinin und 18,181 Schwefelsäure. Die Krystalle, welche aus starkem Alkohol anschießen, zerfallen sogleich zu Pulver, wenn sie der Luft ausgesetzt werden.

Da das schwefelsaure Chinin seines häufigen Gebrauchs wegen Handelsartikel geworden ist, so kommt es öfters verfälscht vor. Man hat demselben Kreide, Magnesia, Gyps, Borarsäure, Zucker, Mannazucker, Satzmehl oder Stearine beigemengt. Da die 4 ersten Substanzen unverbrennlich und feuerbeständig sind, so geben sie sich leicht zu erkennen, wenn man das Salz bis zum Glühen erhitzt, wo dasselbe unter Verbreitung eines specifischen Geruchs verbrennt, und jene Substanzen zurückbleiben. Die Borarsäure löst sich, wird der Rückstand mit Alkohol behandelt, auf, und dieser brennt dann mit zeisiggrüner Flamme. Zucker und Mannazucker lösen sich auf, wenn das Salz mit kaltem Wasser geschüttelt wird, welches einen bitterlich süßen Geschmack annimmt und nach dem Verdampfen den Zucker zurückläßt. Kalter absoluter Alkohol löst den Mannazucker nicht auf, daher Oberdörffer die Digestion damit zur Entdeckung dieser Beimengung empfiehlt. Amylum entdeckt Jodtinktur, die das Salz blau färbt. Ist Stearine im Salze befindlich, so wird sich beim langsamen Erhitzen desselben in einem silbernen Löffel oder beim Kochen mit Wasser im ersteren Fall das schwefels. Chinin in 2 Theile theilen, im letzteren sich aber auf dem Boden des Glases ein Fettklumpen abscheiden, und bei beiden die geschmolzene Masse, auf Papier erwärmt, einen Fettfleck verursachen. Diese Beimengung ist auch leicht durch sehr verdünnte Schwefelsäure zu erkennen, welche das schwefelsaure Chinin auflöst, die Stearine aber ungelöst läßt, wogegen kochender Alkohol sowohl das Salz, als die Stearine auflöst. Schwefelsaures Cinchonin, dem Chininsalze beigemengt, zeigt sich schon durch die größere Auflöslichkeit des Salzes im Wasser und durch die verschiedene Krystallform. Zerlegt man eine kleine Probe des Salzes mit Ätzammoniakflüssigkeit, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, trocknet denselben auf Druckpapier und setzt ihn hierauf mit Äther in Berührung, so löst dieser das ausgeschiedene Chinin leicht und vollständig auf, läßt aber das Cinchonin unaufgelöst zurück.

Kleinere Mengen lassen sich nach Kindt (Brand. Arch. XXXVI. 234) dadurch entdecken, daß man etwas (1 Gran) Salz in einem Probirglas mit 1 Drach. Äther überschüttet, wohl umrührt, und dann eine Drachme Ammoniak dazu bringt. Wenn das Salz frei von Cinchonin war, so ist, wenn sich die Flüssigkeiten wieder scheiden, die Scheidungslinie rein, im entgegengesetzten Falle setzt es sich daselbst deutlich erkennbar ab. Winkler gedenkt auch einer Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit Salicin, welche nach ihm durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure entdeckt werden kann, welche mit Salicin eine rothe Farbe hervorbringt, während das reine Salz nicht gefärbt wird. Saures schwefelsaures Chinin findet sich auch zuweilen beigemengt; es ist aber in Wasser weit auflöslicher, als das neutrale Salz, beide können daher durch wiederholte Auflösung und Krystallisation geschieden werden.

Cinchonium sulphuricum. Sulphas cinchonicus.
Schwefelsaures Cinchonin.

Das schwefelsaure Cinchonin kann gleich dem schwefels. Chinin bei der Darstellung des Cinchonins gewonnen werden, wenn man dasselbe im noch ungereinigten Zustande in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Auflösung verdampft und die Krystallisation des Salzes durch Umrühren der Flüssigkeit stört, damit nicht gefärbte Mutterlauge von den Krystallen eingeschlossen werde und diese braun färbe. Von der pulverförmigen Masse, in welcher Gestalt das schwefelsaure Cinchonin sich ausgeschieden hat, läßt sich leichter die gefärbte Lauge abscheiden, und das Salz wird dann durch nochmaliges Auflösen in kochendem Wasser beim Erkalten in ungefärbten Krystallen anschießen. Erscheint das Salz noch nicht völlig weiß, so muß das angegebene Verfahren, nehmlich das Auflösen in Wasser, Störung der Krystallisation ꝛc, noch so oft wiederholt werden, bis das Salz blendend weiß krystallisirt. Bedient man sich zur Darstellung dieses Salzes des ganz reinen Cinchonins, so sind 32 Theile desselben mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit 25—30 Th. dest. Wasser verdünnt worden, zusammenzureiben, dann ist die feuchte Salzmasse in der kleinsten Menge kochenden dest. W. aufzulösen, die Auflösung heiß zu filtriren und durch Abkühlen zu krystallisiren. Das schwefelsaure Cinchonin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen 4seitigen Säulen, oder auch in unregelmäßigen glänzenden Blättern. Ist es nicht ganz rein, oder hat man zu viel Säure hinzugethan, so schießt es nur langsam und in kleinen Krystallen an; es muß dann nochmals umkrystallisirt werden, wenn man es in größern Krystallen zu haben wünscht. Es ist luftbeständig, hat einen starken bittern, der grauen oder braunen China ähnlichen Geschmack und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Theilen Wasser auf. Es braucht 6½ Th. Alkohol von 0,85 und von absolutem Alkohol 11½ Th. zur Auflösung. Im Äther ist es unauflöslich. Bei + 80 R. leuchtet es, wie das schwefels. Chinin, jedoch schwächer. Über den Siedpunkt des Wassers erwärmt, schmilzt es, wie Wachs, und in einem Platinlöffel über der Alkoholflamme erhitzt, so wie bei der Verkohlungshitze, entwickelt es nicht, wie das Chininsalz, Purpurdämpfe, sondern wird erst roth, verbreitet dann einen bläulichen, dem des Tabaks ähnlich riechenden Rauch, der später schwach schweflig, aber stark brenzlich wird, und eine aufgetriebene, schwer einzuäschernde Kohle bleibt im Rückstande. In einer hohen Temperatur an der Luft entzündet, verbrennt es mit heller Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen. Das krystallisirte Salz besteht aus 84,82 Cinchonin, 10,81 Schwefelsäure und 4,87 Wasser; im wasserfreien Zustande aus 88,5 Cinchonin und 11,5 Schwefelsäure. Bei einer Wärme über 80 verlieren die Krystalle ihr Wasser. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin verwandelt sich, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, in ein saures Salz, welches aus seiner bis zur schwachen Salzhaut verdampften Auflösung nach einiger Zeit in großen regelmäßigen Krystallen anschießt, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, ist aber erstere

sehr trocken, oder letztere etwas erhöht, so werden sie unklar. In gelinder Wärme verwittert es schneller, als das saure schwefelsaure Chinin. Von Wasser bedarf es bei + 11 R. nicht mehr, als 0,46 seines Gewichts zur Auflösung, von Alkohol von 0,85 nur 0,9, von absolutem Alkohol gleiche Theile; in Äther ist es unauflöslich.

Die rothen Weine des südlichen Frankreichs, z. B. von Bourdeaux und Languedoc, werden von den schwefelsauren Chinabasen gefällt, wobei sie fast ganz ihre Farbe verlieren, was aber nicht mit Burgunderwein der Fall ist, welcher sie behält. Die Ursache hiervon liegt darin, daß die erstgenannten Weine Gerbstoff enthalten, welcher in Verbindung mit dem Farbstoff von Chinaalkaloid gefällt wird. Aus der nicht krystallisirbaren Mutterlauge, die bei Bereitung des schwefels. Chinins im Großen zurückbleibt, kann durch Verdunsten derselben zur Trockne ein Präparat dargestellt werden, das mit Vortheil als ein wohlfeileres Mittel in der Armenpraxis statt des weißen schwefelsauren Chinis dienen wird. Buchner (d. Rep. XXXV. S. 311) bezeichnet es mit dem Namen: Chinium resinoso-sulphuricum.

Das von Sertürner aus der rothen und gelben China dargestellte Chinoidin, welches ein Gemisch von Chinin, Cinchonin und Harz zu seyn scheint, wird auf folgende Weise bereitet: Die Mutterlauge von der gelben China, woraus schwefels. Chinin herauskrystallisirt ist, wird mit W. so lange verdünnt, als noch Trübung (von gefälltem braunen Harz) entsteht, sodann mit einem Alkali gefällt, der Niederschlag wird nun mit Wasser ausgewaschen, in der gerade nöthigen Menge Alkohol aufgelöst (wo unreines Cinchonin zurückbleibt), die Lösung filtrirt, der Alkohol vom Filtrat abgezogen, der Rückstand im Wasserbade scharf getrocknet und zu Pulver zerrieben. Das Chinoidin erscheint als eine harzähnliche, braune spröde Masse, welche ein schmutzig gelbbraunes Pulver liefert, sehr bitter schmeckt, leicht schmilzt, nicht flüchtig ist, an der Luft ohne Rückstand verbrennt, in kaltem W. fast unlöslich ist, in heißem schmilzt und zum Theil damit eine alkalisch und wie Chinin reagirende Lösung gibt. In Alkohol ist es sehr leicht, in Äther nur zum Theil löslich. Mit Säuren bildet es unkrystallisirbare, extractartige, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, neutrale Chinoidinsalze.

Von den übrigen Chinasalzen sind noch einige einer nähern Beachtung werth, da diese auch schon hie und da als Arzneimittel angewendet werden; man kann diese Verbindungen leicht auf direktem Wege darstellen, wenn man die Chinabase mit der verlangten Säure sättigt, oder das schwefelsaure Salz mit einem solchen Salz zersetzt, dessen Base mit der Schwefelsäure eine unauflösliche Verbindung eingeht.

Salzsaures Chinin. Man löse 1½ Unzen schwefelsaures Chinin und eine halbe Unze Chlorbaryum, jedes besonders, in heißem destillirtem Wasser auf, vermische die noch heißen Auflösungen und befördere die vom entstehenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation. Winkler (B.

Rep. 32. B. S. 221) vermengt 480 verwittertes schwefelsaures Chinin mit 139 Th. krystallisirtem Chlorbaryum, rührt das Gemeng mit wenig kaltem destillirtem W. zu einem dünnen Brei an, dem er nach ¼ Stunde noch 8 Th. kaltes dest. W. zusetzt und denselben so lange umrührt, bis die gegenseitige Zersetzung vollständig beendigt ist, hierauf die Flüssigkeit durchs Filter trennt, und letztere gut auswäscht. Die das salzsaure Chinin enthaltende Flüssigkeit wird so weit bei einer Temperatur, die 40 R. nicht übersteigen darf, verdunstet, bis sich auf der Oberfläche Krystalle abzuscheiden beginnen und alsdann an einen kühlen Ort gestellt. Das Salz krystallisirt nach und nach in blendendweißen, sternförmig gruppirten, feinen perlenmutterartig glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die in gelinder Wärme getrocknet werden. Man erhält, wenn das salzsaure Chinin beim Trocknen kein Wasser verloren hat, fast das gleiche Gewicht von demselben, als das zersetzte schwefelsaure Chinin betragen hat. Die rückständige Mutterlauge ist mehr oder weniger blaugrün gefärbt, und es wird daraus durch weiteres Verdunsten nur noch wenig Salz gewonnen. Je höher die Temperatur ist, bei welcher die Lauge verdunstet wird, desto mehr von der grünen Verbindung wird gebildet, und um so weniger Salz wird gewonnen, weshalb der angegebene Wärmegrad nicht überschritten werden darf. Zur Zerlegung des gewöhnlichen im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins mit mehr Krystallwasser sind auf 480 Theile davon nur 120 Th. krystallisirtes Chlorbaryum erforderlich. Mit dem entstandenen schwefelsauren Baryt ist noch etwas unzersetztes schwefelsaures Chinin vermengt; um dieses nicht zu verlieren, kann man es, nachdem alles salzsaure Chinin entfernt worden ist, mittelst durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Wassers ausziehen und durch Ammoniakflüssigkeit das Chinin ausfällen. Verbindet man reines Chinin mit sehr verdünnter Salzsäure, und zwar in dem Verhältniß, daß letztere vollkommen neutralisirt ist, und verdunstet die Lauge selbst nur in geringer Wärme, so geht nicht selten die ganze Masse des salzsauren Chinins zuletzt in eine schmierige, harzähnliche Materie über, aus der wenig oder kein salzsaures Chinin gewonnen werden kann.

Eisenblausaures Chinin ist mit Nutzen in Fällen, wo sich das schwefelsaure Chinin zur Beseitigung von Wechselfiebern nicht wirksam genug zeigte, angewendet worden. Seine Bereitung geschieht nach Duclau (Cent. Bl. 1834 S. 283) folgendermaßen: 2 Theile reines Berlinerblau verreibe man zu einem unfühlbaren Pulver und vermenge es in einem Mörser mit 1 Theil reinem Chinin, rühre dann das Gemenge in 100 Theile destillirten Wassers, lasse es 15 bis 20 Minuten unter stetem Umrühren kochen, decantire die kochende Flüssigkeit, filtrire, lasse den Rückstand aufs neue in 50 Theilen Wasser kochen, filtrire wieder, vereinige beide Filtrate, dampfe gelind ab und lasse im Trockenschranke krystallisiren. Das so bereitete Salz ist gelblich mit schwarzem Stich ins Grünliche, in glänzenden Nadeln krystallisirt, von bitter aromatischem Geschmack, auflöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser und durch Säurezusatz mit blauer Farbe fällbar. Ferrari nimmt zur Bereitung die-

ses Salzes gleiche Theile Berlinerblau und Chinin und wendet statt Wasser heißen Alkohol an.

Blausaures Chinin ist ebenfalls als Arzneimittel mit gutem Erfolg in Anwendung gekommen. Es wird erhalten, wenn man 1 Drachme krystallisirtes Chinin mit 3 Unzen mediz. Blausäure von ,0,900 sp. G. allmählig zusammenreibt, und den Glasmörser, worin sich die Mischung befindet, zur Verhütung der Verflüchtigung der Blausäure mit Eis umgeben hält, worauf man die trübe Flüssigkeit in eine mit eingeschmirgeltem Stöpsel verschlossene Flasche gießt, worin man sie unter öfterm starken Umschütteln 2 Tage lang läßt, worauf sich das Chinin fast ganz wird aufgelöst haben. Die filtrirte Flüssigkeit ist strohgelb, von starkem Blausäuregeruch, ohne Wirkung auf Lakmuspapier, von 0,910 sp. G. Jede Unze dieser Flüssigkeit enthält 24 Gran Chinin. Sie muß mit gleicher Sorgfalt als die Blausäure aufbewahrt werden. Die Dosis ist 10 bis 15 Tropfen in einem bittern Vehikel. (Ph. Cent. B. 1832. S. 749)

Phosphorsaures Chinin. Ist von Harles in Bonn als Arzneimittel vorgeschlagen worden; nach seiner Angabe soll es aus dem reinen Chinin durch Behandeln mit einem geringen Überschuß von Phosphorsäure dargestellt werden. Winkler (B. Rep. 34. S. 262) zerlegt, um dieses Salz zu gewinnen, eine mit Wasser hinlänglich verdünnte Auflösung des salzsauren Chinins mit vollkommen gesättigtem phosphors. Ammoniak, dessen ebenfalls verdünnte Auflösung in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschütteln so lange zuzusetzen ist, bis auf eine neu hinzugesetzte Portion kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag (das phosphorsaure Chinin) wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ein Überschuß des Zerlegungsmittels ist zu vermeiden, da dieses, wie mehrere andere Salze in ihren Auflösungen auflösend auf das phosphorsaure Chinin wirkt. Selbst wenn man einen Überschuß von phosphors. Ammoniak vermeidet, enthält die überstehende Lauge mehr phosphors. Chinin, als sich in derselben Menge reinen Wassers gelöst haben würde; es krystallisirt daraus phosphors. Chinin in sehr kleinen Nadeln, und man kann aus der Flüssigkeit das reine Chinin durch Ätzammoniakflüssigkeit ausscheiden. Die Auflösung des salzsauren Chinins muß gehörig verdünnt seyn, indem sonst der Niederschlag äußerst voluminös erscheint, und setzt man auf einmal zu viel phosphors. Ammoniak zu, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, der sich nur äußerst schwierig aussüßen läßt. Das phosphors. Chinin ist ein blendendweißes, äußerst leichtes, fein krystallinisches Pulver von sehr bitterem Geschmack. Es löst sich in 480 Theilen kalten und 140 Th. kochenden Wassers, sehr leicht in verdünnter Essigsäure und allen übrigen stärkern Säuren, eben so in mehreren Salzauflösungen. Aus seiner heißen Auflösung in Wasser krystallisirt es beim Erkalten in verworren mit einander vereinigten Nadeln und wird nach dem Trocknen als eine stark seidenglänzende, fein krystallinische, sehr leichte Masse erhalten. Beim langsamen Verdunsten der übrigen Lauge schießt dann noch ein

wenig phosphors. Chinin in sehr schönen ausgebildeten, feinen rectangulären Säulchen an. Es besteht aus gleichen Atomen Säure und Base. Die Angabe Pelletiers, daß das phosphors. Chinin in Wasser leicht auflöslich sey, fand Winkler unrichtig, indem auch das pyrophosphorsaure Natrum mit salzs. Chinin ein Salz gab, das sich nur in geringer Menge im Wasser auflöste.

Sauerkleesaures, weinsteinsaures und gerbstoffsaures Chinin können nach Landerer (B. Rep. n. R. II. S. 402) durch Zersetzung einer etwas angesäuerten Lösung des schwefelsauren Chinins erhalten werden. Um das erstere, das sauerklees. Chinin, darzustellen, versetzt man die Auflösung des schwefelsauren Chinins so lange mit einer Auflösung des sauerklees. Ammoniaks, als noch ein Niederschlag entsteht, löst diesen im Alkohol kochend auf, wo beim Erkalten das Salz in seidenglänzenden, fast durchscheinenden Krystallen anschießt. Das 2te, das weinsteinsaure Chinin, fällt nieder, wenn die schwefelsaure Chininauflösung durch neutrales weinsteinsaures Kali gefällt wird, in kochendem Wasser gelöst schießt es daraus beim Erkalten anfangs in seidenglänzenden 4seitigen Nadeln an, später trocknet alles zu einer klebrigen, sauer reagirenden Masse ein; die Krystalle aber sind neutrales weinsteins. Chinin (B. bemerkt hiezu, daß sich wohl auch doppelweinsteins. Kali gebildet haben müsse). Das gerbstoffsaure Chinin wird durch Fällen der Chininsalzlösung mit Galläpfelinfusion erhalten. Die Lösung des Niederschlags in heißem Alkohol opalisirte beim Erkalten augenblicklich und gab cubische durchscheinende Kryställchen. Letzteres Salz soll wirksamer gegen Wechselfieber seyn, als alle andern Chininsalze. Da die Chinarinde Gerbstoff enthält, so ist wohl auch anzunehmen, daß dieser, wenn er durch Mitwirkung des Wassers mit dem Chinasalz in Contact gekommen ist, eine nicht unbedeutende Portion des letzteren in der Rinde fixirt, der nur erst bei Behandlung der Rinde mit säurehaltigem Wasser aufgelöst wird.

In den Chinarinden sind die Alkaloide größtentheils an eine eigenthümliche Säure, die Chinasäure, gebunden als chinasaure Chinabasen enthalten. Sie lassen sich als solche darstellen, wenn man das wässerige Chinadecoct bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt, von dem Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zur Hälfte ihres Gewichts concentrirt, den Überschuß an Chinasäure beinahe, doch nicht völlig mit Kalk sättigt, dann Bleioxydhydrat zusetzt und die Flüssigkeit, sobald sie blaßgelb und neutral geworden ist, filtrirt. Sie wird dann zur Abscheidung des aufgelösten Bleies mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit Alkohol das Gummi und der chinasaure Kalk daraus gefällt und sodann weiter verdampft. Aus diesem Evaporat werden nun durch Behandlung mit verdünntem Alkohol die chinasauren Alkaloide ausgezogen, die nach dem Verdunsten der Flüssigkeit als eine klebrige noch mit färbenden und extraktiven Theilen verbundene Masse zurückbleiben. Sie sind im Wasser leicht auflöslich, besitzen einen sehr bittern, der China ähnlichen Geschmack und werden durch Alkalien, die das Alkaloid fällen, zersetzt. Das natürliche, china-

saure Cinchonin ist in Wasser und Alkohol auflöslich, und das aus reiner Chinasäure und Cinchonin künstlich dargestellte Salz erfordert nur die Hälfte Wasser zur Auflösung, aus welcher es mit 4 At. Wasser verbunden krystallisirt. Löst man es in der Hitze in einer Quantität Alkohol, welche unzureichend ist, es nach dem Erkalten ganz aufgelöst zurückzuhalten, so setzt sich ein in wässeriger Auflösung basisch reagirendes Salz in glänzenden farblosen Krystallen ab, während die alkoholische Flüssigkeit sauer reagirt, wonach eine Zersetzung statt gefunden hat. Das abgesetzte Salz bildet kurze zusammengedrückte Prismen, welche sowohl in trockner Luft, als in gelinder Wärme unverändert bleiben, aber nach Verfluß einer ziemlich langen Zeit in gewöhnlicher Luft ganz undurchsichtig werden. Sie sind sehr löslich in Wasser, ja sie zerfließen in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, wobei sich ein wenig Cinchonin ausscheidet. Das künstlich bereitete reine chinasaure Chinin bildet einen firnißähnlichen Überzug, der, mit Wasser befeuchtet, an der Luft kleine Krystalle absetzt, die sich in Wasser und Alkohol schwerer, als das Chininsalz auflösen. Es enthält, wie das vorige, im krystallisirten Zustande 4 At. Wasser.

Die Chinasäure (Acidum kinicum) kommt in den verschiedenen Arten der Chinarinde mit Kalk, Cinchonin und Chinin verbunden vor. Sie wird aus dem chinasauren Kalk dargestellt, welchen man aus der Chinarinde auf die Weise gewinnt, daß man die gepulverte Rinde zu wiederholtenmalen mit Wasser auszieht, die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdampft, und dieselbe an einem warmen trocknen Ort der fernern Verdunstung überläßt. Es bilden sich dann in derselben Krystalle von chinas. Kalk, die von der Lauge zu trennen und durch nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Der chinas. Kalk ist auch in der Flüssigkeit neben etwas Gyps und farbigen, extractiven Stoffen enthalten, die bei der Darstellung der Chinabasen, wenn der mit schwefelsäurehaltigem Wasser gemachte Chinarindenauszug mit Kalk zerlegt wurde, über dem Niederschlag steht. Diese Flüssigkeit ist bis zur Saftdicke zu verdampfen und mit der 5fachen Gewichtsmenge Alkohol zu versetzen, wodurch der chinasaure Kalk niedergeschlagen wird. Dieser ist dann in wenig Wasser aufzulösen, aus welcher Auflösung er, nachdem sie wieder bis zur Syrupsdicke verdunstet worden, als eine dicke körnige Masse krystallisirt. Man trennt dieselbe durch Auspressen von der Lauge und reinigt den chinasauren Kalk durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren. Derselbe besteht aus 60,403 Chinasäure, 9,396 Kalk, 30,201 Wasser.

Die Krystalle des chinasauren Kalks werden nun im 10- bis 12fachen Gewicht W. aufgelöst, und allmählig eine verdünnte Auflösung von Sauerkleesalz zugegossen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Man filtrirt die Auflösung vom Bodensatz ab und erhält durch freiwillige Verdunstung die Chinasäure daraus in Krystallen. Man kann auch den chinasauren Kalk durch Schwefelsäure zersetzen, von welcher nach vorheriger Verdünnung mit Wasser auf 6,2 chinasauren Kalk 1 Theil conc. Säure erfordert wird. Nach Absonderung des Gypses dampft man die Flüssigkeit bis zur Saftdicke ab und be-

endigt die Abdampfung im Trockenofen oder an freier Luft, wenn die Witterung etwas warm ist. Die Chinasäure muß durch wiederholte Krystallisationen gereinigt werden. Sie enthält im krystallisirten Zustande 1 At. Wasser, welches sie weder in trockner Luft, noch durch Wärme verliert. Die Chinasäure hat einen sehr sauren, leicht bittern Geschmack, ist geruchlos und in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. In der Hitze schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich dann; bei der trocknen Destillation gibt sie unter Aufblähen und Schwarzwerden eine weiße brenzliche Säure, die brenzliche Chinasäure, welche auch sehr verdünnte Eisenauflösungen grün färbt. Die Chinasäure und ihre Salze fällen kein Metallsalz, ausgenommen basisch essigsaures Bleioxyd. Sie besteht im wasserfreien Zustande aus 15 At. Kohlenstoff, 10 At. Sauerstoff und 20 At. Wasserstoff. Officinell ist die Chinasäure an sich nicht, auch kein reines chinasaures Salz. Der chinasaure Kalk macht aber einen vorzüglichen Bestandtheil des kalkbereiteten Chinaextrakts aus. Er ist ferner in allen wässerigen Auszügen der China, nebst den chinasauren Alkaloiden enthalten. Die weingeistigen Auszüge der China enthalten aber nur die chinasauren Alkaloide nebst andern extraktiven Theilen ohne chinasauren Kalk. Henry und Plisson glauben, daß die Chinasäure die Wirksamkeit der Chinaalkaloide mehr erhöhe, als jede andere Säure, und empfehlen daher die reinen chinasauren Alkaloide als Arzneimittel.

Winkler (Rep. XLIX. S. 116) fand bei der Prüfung der China regia, als er dieselbe mit Äther auszog und den äther. Auszug mit Alkohol behandelte, außer dem darin vorhandenen Chinin noch einen 2ten krystallinischen Stoff, von viel bittererem Geschmack, als der des Chinins selbst, aber mit ganz anderen Eigenschaften begabt. Später fand er denselben Stoff auch in der China nova (Rep. 2 Ab. B. 1. H. 2), in welcher schon früher Pelletier und Caventou eine eigenthümliche Säure, die Chinovasäure, entdeckt hatten. Winkler nennt die neue Substanz Chinovabitter; sie kann durchs Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extrakts mit Wasser zur Entfernung der Chinovasäure, Wiederauflösen des Zurückgebliebenen in Alkohol, Zusetzen von Hausenblasenauflösung zur Fällung des Gerbstoffs und Abdampfen, oder durchs Vermengen des alkohol. Rindenextracts mit thier. Kohle, Digeriren mit Äther und Verdampfen des äther. Auszuges erhalten werden. In der reichlichsten Menge wird sie aber gewonnen, wenn man die fein gepulverte China nova unmittelbar mit Äther auszieht, die ätherische Tinktur abdampft, den Rückstand mit Alkohol digerirt, die weingeistige Lösung mit thier. Kohle entfärbt und hierauf mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch der Bitterstoff mit weißer Farbe gefällt und von der beigemengten Chinovasäure befreit wird. Das Chinovabitter ist weiß, pulverig, kann aber auch in kleinen schuppigen Krystallen erhalten werden, wenn man seine alkoholische Lösung sehr langsam verdampfen läßt. Beim Erwärmen verbreitet es einen schwachen, balsamischen Geruch. Sein Geschmack ist mehlartig, hintennach aber sehr widerlich und lange anhaltend, schärflich bitter. In kaltem W. ist es kaum merklich, etwas mehr je-

doch im warmen Wasser auflöslich; in starkem Alkohol ist es fast in jedem Verhältniß löslich, weniger reichlich in Äther; auch ätherische und fette Öle nehmen es auf, besonders unter Mitwirkung von Wärme. In der Hitze schmilzt es anfangs zu einer gelblichen Flüssigkeit; bei stärkerer Hitze verbrennt es mit Hinterlassung einer sehr lockeren Kohle, die keine Asche hinterläßt. Schwefelsäure, zu trocknem Chinovabitter gesetzt, bringt verschiedene hübsche Farbenveränderungen hervor, ohne auf die Substanz selbst viel verändernd einzuwirken. Es wird nehmlich zuerst bräunlich, hierauf intensiv blutroth, bald sehr schön röthlichblau, und zuletzt wieder blässer. Die verdünnten Säuren lösen das Chinovabitter mehr oder weniger auf, und aus der salzsauren Auflösung krystallisirt es in seidenglänzenden, kleinen Prismen. Neutralisirt man diese Lösungen mit Ammoniak, oder einem andern Alkali, so fällt der größte Theil des aufgelösten Chinovabitters als ein weißes voluminöses Pulver wieder heraus. Ätzammoniakflüssigkeit und die fixen Alkalilaugen lösen etwas Chinovabitter auf. Das Chinovabitter besteht aus 62,56 Kohlenstoff, 8,57 Wasserstoff und 28,87 Sauerstoff. Nach den lehrreichen Versuchen Buchners jun. (Rep. n. Reihe, Heft 7. S.) ist Winklers Chinovabitter identisch mit dem erst kürzlich von Poggiale entdeckten Bitterstoff der Salseparillwurzel, dem Salseparin, mit dem es nicht nur gleiche Zusammensetzung hat, sondern auch in allen seinen Eigenschaften sich vollkommen übereinstimmend verhält, so daß also Chinovabitter und Salseparin ein und derselbe Körper sind.

Um Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden zu prüfen, hat Scharlau (Pogg. Ann. 1832. 1. S. 132) folgendes Verfahren empfohlen: 2 Loth gemischter Chinarinden werden gepulvert und mit 2 Quentchen der officinellen Ätzlauge und so vielem Wasser übergossen, daß das Ganze ein dünner Brei wird, welchen man unter öfterm Umrühren 12 Stunden bei einer Temper. von 16—20 R. stehen läßt. Das Gemenge bläht sich auf, erscheint schwarzgrau und entwickelt viele Luftblasen. Das Ätzkali löst den Gerbstoff und das Chinaroth aus der Rinde auf, wobei zugleich chinasaures Kali entsteht, von den Chinabasen aber nichts aufgelöst wird. Man preßt den Chinabrei ab und wäscht ihn mit einigen Lothen kalten Wassers ab. In der Rinde sind zurückgeblieben der von der Chinasäure getrennte Kalk, die Chinabasen und etwas Extractivstoff mit der Faser. Man zieht die Rinde mit 16 Loth W., die mit 1 Quentl. Schwefelsäure angesäuert worden, vollständig aus. Die weingelbe, sehr bitter schmeckende, noch freie Säure enthaltende Flüssigkeit wird mit so viel kohlensaurer Kalkerde versetzt, daß die Säure noch vorwaltend bleibt, und dann 12 Stunden bei Seite gesetzt, damit die gebildete schwefels. Kalkerde, verbunden mit färbenden Stoffen sich absetze, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Um die schwefelsauren Chinabasen von dem beigemischten Gypse zu trennen, wird der trockne Rückstand mit Alkohol von 80 ausgezogen, die geistige Auflösung mit Wasser versetzt, der Alkohol in der Wärme verdunstet, und aus der zurückbleibenden, wässerigen, möglichst concentrirten Auflösung werden die Chinabasen durch Ätzammoniak niederge-

schlagen. Der Niederschlag, jetzt reines Cinchonin oder Chinin enthaltend, wird mit Äther digerirt, welcher das Chinin auflöst, das Cinchonin aber unaufgelöst zurückläßt. Um das Gewicht genau zu finden, wird die ätherische Auflösung in einem tarirten Uhrgläschen abgedunstet, auch das Cinchonin auf einem gewogenen Filtrum gesammelt.

Winkler (Rep. n. R. Nr. 3. S. 569) wendet, um die Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt zu prüfen, zur Ausziehung derselben eine große Menge hinlänglich mit Wasser verdünnter Schwefels. an, versetzt dann die Auszüge mit bedeutendem Kalk-Überschusse, sie längere Zeit bei gelinder Wärme damit digerirend, und wäscht die Kalkniederschläge, statt mit Wasser, mit Kalkwasser aus. Aus diesen Niederschlägen sind dann die Alkaloide auf gewöhnliche Weise darzustellen. Henry benutzte die Eigenschaft des Gerbstoffs, die Alkaloide und namentlich die Chinabasen aus einer gegebenen Flüssigkeit zu fällen, um darauf analog den Alkalimetern ein Alkaloi- oder Chininometer zu construiren (B. Rep. n. R. Nr. 5. S. 235).

Durch Auskochen der Chinarinde mit Wasser verliert dieselbe nur $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts an Alkaloid; es ist deshalb vortheilhaft, den Rückstand von der Bereitung des Chinaextractes und der Chinadecocte noch auf die Chinabasen zu bearbeiten. Lange (Praktische Erfahrungen und Vortheile im Gebiet der Pharmac. S. 23) nahm 70 Pfund eines Chinarückstands von der Bereitung des Extracts und der Decocte aus brauner und Königschina, die zum Theil einige, zum Theil über 10 Jahr alt war, in Arbeit. Von dem spirituösen Auszug aus dem Kalkniederschlage wurde der Spiritus aus einer Blase so weit abdestillirt, daß noch 8 Quart Flüssigkeit zurückblieben, welche in eine Schüssel ausgegossen zum Erkalten hingestellt wurden. Es krystallisirte daraus 1 Drachme Cinchonin, und die rückständige Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure neutralisirt, durch weitere Behandlung mit Kohle ꝛc. nur 2 Drachmen schwefelsaures Chinin, dagegen aber an harzigem Niederschlag (Chiniodin) $15\frac{1}{2}$ Unze. Aus diesem Harze ließ sich noch durch zweckmäßige Behandlung etwas reines schwefels. Chinin darstellen. Es scheint, daß durch den Sauerstoff der Luft ein großer Theil der Chinaalkaloide zersetzt und in Harz verwandelt werde.

Chlor. Chlorium. Halogen. Acidum muriaticum oxygenatum. Chlor. Chlorine. Oxydirte Salzsäure.

Das Chlor wurde von Scheele im Jahr 1774 entdeckt, bei Gelegenheit seiner Versuche über den Braunstein, und von ihm dephlogisticirte Salzsäure genannt. Es findet sich in beträchtlicher Menge in der Natur, aber nie im freien Zustande, sondern entweder mit Wasserstoff verbunden als Salzsäure oder mit Metallen vereinigt als Chlorkalium, Chlornatrium ꝛc.

Das Chlor ist im reinen Zustande gasförmig und wird in diesem Zustande erhalten, wenn man in einer Retorte 1 Theil gepulverten Braunstein mit 2 bis 3 Theilen Salzsäure übergießt und das durch gelinde Erwärmung der Retorte im Sandbad sich entwickelnde Gas in mit warmem Wasser gefüllten Flaschen auffängt, bis dieses ausgetrieben ist. Die mit diesem Gas gefüllten Flaschen sind mit gut schließenden Glasstöpseln zu verschließen und an einem dunklen Ort aufrecht gestellt aufzubewahren. Die Retorte muß wenigstens den 6—8fachen Inhalt der Mischung fassen, weil diese, besonders anfangs, leicht steigt; man gibt darum anfangs auch nur wenig Feuer (am zweckmäßigsten ist es, die Retorte in einem Drahtkorb über Kohlenfeuer zu erhitzen), bis zuletzt bei starkem Feuer kein Gas mehr entwickelt wird. Die Retorte muß mit einer pneumatischen Röhre versehen seyn; doch kann man auch in Ermanglung derselben die Mündung des Retortenhalses in eine Schüssel mit Wasser leiten und über die Mündung eine mit Wasser gefüllte Flasche so halten, daß die sich entwickelnden Gasblasen in derselben aufsteigen können. Nach Vorschrift der Pr. Pharmac. soll an die Retorte, welche das Gemeng zur Entwicklung des Chlors enthält, eine Vorlage angefügt werden, die mit einem gekrümmten Röhrchen versehen und mit Wasser bis so weit vollgefüllt ist, daß die Mündung der Retorte unterhalb der Oberfläche desselben befindlich ist. Das Gas wird dann unterhalb der Oberfläche des warmen Wassers des pneumatischen Apparats in mit destillirtem Wasser angefüllten Flaschen aufgefangen, bis dieses ausgetrieben ist. Bei dieser Vorrichtung muß das aus der Retorte entweichende Gas erst durch das Wasser der Vorlage gehen und gelangt nun, von unzersetzter Salzsäure gereinigt, in den obern Theil der Vorlage, aus welchem es durch das daselbst angebrachte gekrümmte Gasleitungsrohr in die pneumatische Wanne geleitet wird. Diese muß mit warmem Wasser gefüllt seyn, weil das Chlorgas im kalten Wasser sehr leicht auflöslich ist. Man kann auch das Gas auf die Weise auffangen, daß man es mittelst einer gebogenen Röhre auf den Boden einer hohen trockenen Flasche leitet, aus der es die atmosphärische Luft heraustreibt. Da das Chlor viel schwerer ist, als diese, sammelt es sich zuerst am Boden, und steigt, die Luft vor sich hinaustreibend, nach und nach höher, bis endlich die Flasche ganz mit Chlor gefüllt ist, was leicht durch die Farbe erkannt werden kann. Ein wohlfeileres Verfahren der Darstellung des Chlors besteht darin, daß man statt der Salzsäure Kochsalz und Schwefelsäure anwendet. Man vermenge 3 Th. Kochsalz mit 2 Th. gepulverten Braunstein und übergieße dieses Gemenge in dem Entbindungs-Gefäß mit 5 Theilen Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Das Gas wird, wie beim vorigen Verfahren, über warmem Wasser aufgefangen.

Im Proceß der ersten Operation, wo Salzsäure und Braunstein auf einander einwirken, verbindet sich der Sauerstoff des Braunsteins mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, wodurch Chlor frei wird. Die Hälfte des Chlors wird von dem zu Mangan reducirten Braunstein gebunden und bildet damit Chlormangan, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt;

der andere Theil des Chlors aber entweicht als Gas. Bei dem 2ten Verfahren, wo Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure mit einander in Berührung kommen, gibt der Braunstein die Hälfte seines Sauerstoffgehalts an das Natrium des Kochsalzes ab, damit Natrum bildend, das nun mit einem Antheil Schwefels. zu Glaubersalz zusammentritt, während zugleich der andere Antheil Schwefels. mit dem zu Oxydul reduzirten Braunstein schwefels Manganoxydul erzeugt, das im Kochsalz enthaltene Chlor aber gasförmig frei wird. In der Retorte bleibt schwefels. Natrum und schwefels. Manganoxydul zurück. Diese Zersetzung erfolgt mittelst disponirender Verwandtschaft der Schwefelsäure zu den sich bildenden Basen; denn mit dem Natrium selbst kann die zusammengesetzte Schwefelsäure keine Verbindung eingehen. Bei der Bereitung des Chlors hat man sich sorgfältig vor dem Einathmen desselben zu hüten, da es sehr böse Zufälle, Husten, Erstickungsanfälle, Aufschwellen des Gesichts ꝛc. hervorbringt; Schwefelwasserstoffgas mildert diese Erscheinungen, wenn der Kranke über einem Gefäß, woraus sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, athmet. Kastner empfiehlt für Arbeiter und solche, die sich oft in einer stark mit Chlor beladenen Luft aufhalten müssen, Alkohol auf ein Stück Zucker in den Mund zu nehmen und durch offenen Mund zu athmen; selbst wenn man schon durchs Einathmen des Gases zu leiden angefangen hat, bewirkt dieß sogleich Linderung.

Das Chlorgas hat eine gelblichgrüne Farbe, einen äußerst unangenehmen, erstickenden Geruch und bringt, selbst wenn es in äußerst geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemischt ist, noch nachtheiligen Einfluß auf die Lunge hervor; in größerer Menge und rein eingeathmet, ist es absolut tödtlich; Thiere ersticken darin sogleich. Sein Geschmack ist zusammenziehend kratzend; es besitzt ein spec. Gewicht = 2,4403. Es gefriert und verdichtet sich in wasserfreiem Zustande noch nicht bei — 40. Das Gas ist nicht brennbar, läßt sich daher auch nicht entzünden, unterhält aber das Verbrennen sehr vieler Körper. Eine angezündete Kerze brennt darin mit schmutzig rother Farbe fort unter Ausstoßung eines dicken kohlenhaltigen Rauchs. Auch eine ausgelöschte, aber noch glimmende Kerze kommt darin nach Trevelan (Ph. C. B. 1835. S. 477) wieder in Entflammung, so wie dieß im Sauerstoffgas geschieht. Mehrere Metalle, welche in dünnen Blättern oder gepulvert in dieses Gas gebracht werden, entzünden sich und brennen von selbst bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre, wie dieß der Fall ist bei dem Kupfer, Zinn, Arsenik, den alkalischen Metallen ꝛc., vorzüglich glänzend ist die Verbrennung des fein gepulverten Antimons. Es hat gleichsam das Ansehen eines brennenden Springbrunnens. Vermittelst dieses Metalls können selbst andere Metalle, die sonst nicht im Chlorgas brennen, darin in Entzündung gesetzt werden. Phosphor brennt in Chlorgas mit blassem, weißem Lichte und erzeugt ein weißes, flüchtiges Pulver. Gepulverte Kohle entzündet sich in Chlorgas nicht, und das von Westrumb beobachtete Verbrennen der vorher auf 90 erwärmten Kohle in Chlorgas haben andere Chemiker nicht

bestätigt gefunden. Wird dem Chlorgas durch Chlorcalcium aller Wasserdunst entzogen, so wirkt es nicht auf vollkommen trockne gefärbte organische Substanzen; enthalten aber das Gas oder die gefärbten Körper Feuchtigkeit, so werden die Farben schnell zerstört; nur die gelbe Farbe scheint der Einwirkung des Chlors am längsten zu widerstehen. Das Chlorgas zerstört ferner alle übelriechenden Ausdünstungen von kranken oder todten Thieren und Pflanzen. Auf diese Eigenschaft des Chlors gründet sich seine Anwendung zum Bleichen der Leinwand, der baumwollenen Zeuge, des Kattuns ꝛc., so wie zur Zerstörung der Ansteckungsstoffe, die sich bei bösartigen Krankheiten erzeugen, und zwar sowohl der luftartigen (Miasmen), als der fixen (Contagien), ferner der fauligen, stinkenden Gerüche und schädlichen Ausdünstungen, die sich bei der Fäulniß entwickeln. Diese Wirkung des Chlors, welche nicht allein das gasförmige Chlor, sondern auch das Chlorwasser, so wie die Chloralkalien besitzen, beruht, nach der Ansicht mehrerer Chemiker, nur allein in der großen Verwandtschaft desselben zum Wasserstoff, welchen es allen organischen Körpern entzieht, sie zersetzt und sich selbst in Salzsäure verwandelt. Die Farb- und Ansteckungsstoffe, gleich allen organischen Gebilden, aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, und oft auch noch aus Stickstoff zusammengesetzt, ändern, indem ihnen durch das Chlor der Wasserstoff entzogen wird, ihre chemische Zusammensetzung, wodurch sich dann auch nothwendig ihre früheren Eigenschaften verlieren müssen. Da aber hiebei das Wasser eine nothwendige Bedingung ist, so muß dieses selbst eine Zersetzung erleiden; das Chlor verbindet sich nehmlich mit dem Wasserstoff desselben zu Salzsäure und macht den Sauerstoff frei; dieser ist es nun, welcher das Bleichen, Entfärben, Zerstören der Ansteckungsstoffe bewirkt, so daß denn jene Wirkungen des Chlors nicht in der Wasserstoffentziehung, sondern vielmehr in einem Hinzutreten von Sauerstoff zu den Farb- und Ansteckungsstoffen, also in einer Oxydation derselben, durch welche ihr Mischungsverhältniß ebenfalls abgeändert wird, begründet seyn muß.

Das Chlorgas erleidet durch die Wirkung der Wärme und Kälte keine Veränderung; wird es aber bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ zusammengedrückt, so verwandelt es sich, nach Faraday's Versuchen, in eine klare, dunkelgrünlichgelbe Flüssigkeit von 1,33 sp. G., die sich beim Öffnen des Gefäßes augenblicklich in Gas verwandelt, bis auf einen Theil, der wegen starker, wohl mehr als —40 betragender Abkühlung eine Zeitlang unvergast bleibt. Das Chlorgas verbindet sich ziemlich leicht mit kaltem Wasser und stellt damit das wässerige Chlor, die wässerige oxydirte Salzsäure (Aqua oxymuriatica) dar. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man das wässerige Chlor am einfachsten auf die Weise, daß man das auf oben angegebene Art entwickelte Chlorgas in mit kaltem Wasser angefüllte Flaschen so lange eintreten läßt, bis nur noch der dritte Theil des Wassers übrig ist, die Flaschen noch unter Wasser verkorkt und, die Mündung nach unten gekehrt, schüttelt, damit das Wasser das Gas verschlucke; man füllt dann die Flüssigkeit auf Flaschen und bewahrt sie auf. Man kann sich auch zur Bereitung des Chlorwassers des

Woulf'schen Apparats bedienen und das Gas so lange in mehrere mit Wasser gefüllte Flaschen leiten, als dieses noch absorbirt wird. Die Absorption geht langsam; das Wasser, welches zur Aufnahme des Gases dient, muß kalt, jedoch nicht unter + 6 seyn, weil sonst das Gas in einer niedrigern Temperatur mit einem Antheil Wasser sich zum Hydrat verbindet, welches in den Röhren erstarrt und krystallisirt, so daß der ganze Apparat zersprengt werden kann. Ganz einfach läßt sich auch das flüssige Chlor darstellen, wenn man das Gas in eine mit Wasser gefüllte offene Flasche hineinleitet, bis das Wasser eine gelbliche Farbe angenommen hat. Man darf nur in die Retorte einen gut passenden Korkstöpsel einstecken, und mittelst desselben eine gebogene Glasröhre unmittelbar in das zur Aufnahme bestimmte Wasser. Hat das Wasser eine gelbliche Farbe angenommen, dann ist es ziemlich genau so stark, als wenn man, der Pr. Pharm. gemäß, 1 Volumen Wasser und 2 Volumina Gas mischt. Das Volumen des Wassers wird durch das aufgenommene Gas nicht vergrößert.

Das Chlorwasser besitzt ganz den Geruch und Geschmack des Chlorgases und hat, wenn es recht gesättigt ist, eine merklich gelbe Farbe; beim Erwärmen läßt es schnell das Chlor fahren; sein sp. G. ist = 1,003. Bei einigen Graden über 0 gefriert es, und es bilden sich dunkelgelbe, schuppige Krystalle, die Chlorhydrat sind und aus 28 Th. Chlorgas und 72 Th. Wasser bestehen. Dieses Hydrat wird rein erhalten, wenn man in mit Chlorgas gefüllte Flaschen weniger Wasser bringt, als erforderlich ist, um alles Chlor in Hydrat zu verwandeln, und dieselben einige Tage der Temper. von 0 aussetzt. Bei sehr gelinder Wärme zerfallen diese Krystalle in Chlorwasser und Chlorgas. Bleibt das wässerige Chlor den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bildet sich Sauerstoffgas und Salzsäure, indem Wasser zerlegt wird. Durch Gegenwart von organischen Stoffen wird diese Zersetzung sehr befördert und nach den Versuchen Monheims (B. Repert. IV. S. 355) sind es die darin enthaltenen Ammoniaksalze, welche eine augenblickliche Zersetzung hervorbringen. Er rieb viele Pflanzenextrakte mit einigen Tropfen Kalilauge zusammen und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab zeigte bei allen ohne Ausnahme weiße Nebel von Chlorammonium. Eine Mischung von ½ Unze Chlorwasser mit 2 Tropfen Liq. ammon. caust. geschüttelt, absorbirte das Ammoniak und röthete das Lakmuspapier augenblicklich; nachdem aber noch einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt worden, reagirte die Flüssigkeit neutral mit rückbleibendem Chlorgeruch. Das Ammoniak bedingt demnach eine Wasserzersetzung, es bildet sich durch den Wasserstoff Ammonium, welches sich mit dem Chlor zu Salmiak vereinigt, der Sauerstoff hingegen mit einem Theile Chlor zu Chlorsäure. Durch den zweiten Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wird sich die Chlorsäure mit dem Ammoniak verbinden.

Eine Mischung von Decoct. Althaeae c. Aq. destill. parat. ℥jjj und 1 Unze Aq. oxymuriatica röthete das Lakmuspapier augenblicklich. Hier spielen die Ammoniaksalze des Alth.-Decocts dieselbe Rolle und außer der Bildung der Chlorsäure werden auch die Pflanzensäuren frei, woran das Am-

moniak gebunden war, daher die Flüssigkeit sauer reagiren muß. Von den Extracten enthält die meisten Ammoniaksalze das Extract. Calami. Eine Auflösung davon in Chlorwasser reagirt auf der Stelle so auffallend sauer, daß sich keinen Augenblick an dieser Zersetzung zweifeln läßt.

Das Chlorwasser ist an einem dunklen Ort aufzubewahren. Es muß stark nach Chlor riechen und Pflanzenfarben, am besten Indigosolution schnell zerstören. Geringe Spuren von Salzs. wird es wohl immer enthalten, indem sich durch Einfluß des Lichts etwas Salzs. erzeugt, so daß dann die Silberauflös. darin eine schwache Trübung hervorbringen wird. Das Chlorwasser löst auch mehrere Metalle, z. B. Gold ꝛc. auf, und besitzt übrigens alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Das Chlor ist übrigens auch als Gegengift gegen Blausäure und als das einzige Mittel bei Erstickungszufällen von Schwefelwasserstoffgas empfohlen. Hunefeld hatte auch Gelegenheit, die schnelle und gute Wirkung des Aufenthalts in einer chlorhaltigen Atmosphäre gegen die übeln Brustaffectionen wahrzunehmen, welche das Einathmen des Phosphorwasserstoffgases hervorbringt, gegen welche Ammoniakgas mit atmosphär. Luft gemengt und eingeathmet wenig genutzt hatte. Zur schnellen Bereitung des wässerigen Chlors im Großen ist folgendes Verfahren ganz zweckmäßig gefunden worden: Man thut in eine, zu ¾ mit Wasser gefüllte, Tonne, die einer Drehung um ihre Axe fähig ist, 25 Pfund feingepulvertes rothes Bleioxyd, 75 Pf. Kochsalz und 40 Pf. Schwefelsäure von 66° B. Man verschließt die Tonne und dreht sie ½ Stunde lang um sich selbst. Darauf läßt man sie in Ruhe und zieht die Fl. ab, welche nun mit Chlor geschwängert ist. Als Rückstand bleibt schwefels. Blei gemengt mit einer kleinen Quantität braunen Bleioxyds. Tourtois (Ph. Centr. B. 1832. S. 347) fand das Verhältniß der Mischung nicht vortheilhaft und substituirte dagegen folgendes: 300 Th. Mennige, 100 Th. Kochsalz, 160 Th. Schwefels., 5500 Th. Wasser, wo das Resultat ganz nach Wunsch ausfällt.

Scheele, der Entdecker des Chlors, betrachtete schon dasselbe als einen einfachen Stoff, als entbrennstoffte Salzsäure und nannte ihn daher auch dephlogisticirte Salzsäure. Die gewöhnliche Salzsäure, glaubte er, sey aus ihr und Brennstoff (Wasserstoff) zusammengesetzt. Lavoisier und Berthollet behaupteten, die dephlogisticirte Salzsäure sey eine Zusammensetzung aus gasförmiger Salzsäure und Sauerstoff; sie ertheilten ihr daher den Namen oxydirte oder übersaure Salzsäure. Davy stellte zahlreiche Versuche an, um den Sauerstoff in dieser Substanz zu entdecken; allein keine ihrer Zusammensetzungen lieferte diesen Bestandtheil. So lange daher die Zerlegung des Chlors nicht geglückt ist, muß es als eine elementare Substanz betrachtet werden.

Das Chlor verbindet sich mit den meisten einfachen, sowohl nicht metallischen, als metallischen Stoffen, und viele dieser Verbindungen sind in den Arzneischatz aufgenommen worden.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Chlor schwierig und nie unmittelbar, sondern durch Zersetzung chlor- und sauerstoffhaltiger Verbindungen

im sogenannten Entstehungszustande. Man kennt 4 Oxydationsstufen des Chlors, nehmlich 1 Oxyd und 3 Säuren.

1.) Chlororyd (Euchlorine) von Davy entdeckt. Es wird erhalten, wenn man chlorsaures Kali mit überschüssiger verdünnter Salzsäure in einem pneumatischen Apparate vorsichtig erhitzt. Das Gas ist über Quecksilber aufzufangen und durch vorsichtiges Schütteln damit von beigemengtem Chlorgas zu befreien. Die Salzsäure, welche aus dem chlorsauren Kali die Chlorsäure austreibt, wird zum Theil durch dieselbe zerlegt; ihr Wasserstoff tritt an einen Theil Sauerstoff der Chlorsäure, bildet Wasser, und die partiell desoxydirte Chlorsäure entweicht als Chlororyd in Verbindung mit Chlor. Ein anderer Antheil Salzsäure wird durch den Sauerstoff des Kali des chlorsauren Salzes zu Chlor reduzirt, welches sich dann mit dem Kalium zu Chlorkalium verbindet, das im Rückstande bleibt. Das Chlororyd besitzt eine gelbgrüne Farbe, riecht vom Chlor verschieden, mehr dem verbrannten Zucker ähnlich, aber unangenehm stechend, zerstört die Pflanzenfarben, hat ein spec. Gew. von 2,40, wird vom Wasser verschluckt und gibt damit eine gelbe, scharf und säuerlich schmeckende Flüssigkeit. Es ist mit großer Vorsicht zu handhaben, da es schon durch die Wärme der Hand zersetzt wird und mit großer Heftigkeit und unter Entwicklung von Licht explodirt. Soubeiran (Journ. d. Ph. 1832 Janv. 16) hat die Existenz dieser Verbindung in Zweifel gezogen und glaubt nach seinen Versuchen schließen zu dürfen, daß das Chlororyd blos ein Gemenge von Chlorgas und chloriger Säure sey, was jedoch durch die Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard wieder zweifelhaft gemacht wird. Das Chlororyd besteht aus 1 At. Sauerst. und 2 At. Chlor.

Balard (Journ. d. Pharm. XII 661) stellte Versuche über die bleichende Verbindung im Chlorkalk an, die ihn zu dem Resultate führten, daß dieß eine aus 2 At. Chlor und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzte Säure sey, die er unterchlorige Säure nennt, und die also vollkommen die Zusammensetzung von Euchlorin hat. Sie wird auf folgende Weise dargestellt: Man leitet Chlorgas in eine große Flasche, so daß sie ganz angefüllt wird, und bringt dann einen kleinen Überschuß eines fein zusammengeriebenen Gemenges von rothem Quecksilberoxyd mit dem 12fachen Gewicht Wassers hinein. Das Gas wird sogleich mit großer Heftigkeit absorbirt. Die Produkte sind unlösliches basisches Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure, welche letztere sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Quecksilberoxyd gebildet hat, und in der vom Quecksilbersalz abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. Durch Destillation erhält man sie rein, auch concentrirter, wenn man das zuerst übergehende allein auffängt; die Destillation muß aber im Wasserbade geschehen, wenn nicht die Säure zersetzt werden soll. Die unterchlorige Säure besitzt einen eignen starken Geruch, der von dem des Chlors und Chlororyds bestimmt verschieden, jedoch dem ersteren ähnlicher, als dem letztern ist. Ihr Geschmack ist sehr stark, aber nicht sauer, sie färbt die Haut braunroth, bleicht Pflanzenfarben, erhält sich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Lufttemperatur, zersetzt sich aber im Licht und durch Wärme in Chlorgas und Chlorsäure. Die

möglichst concentrirte Säure kann nur unter Eis einige Tage aufbewahrt werden. Sie wirkt auf viele Stoffe oxydirend; bei ihrer Einwirkung auf die organischen Substanzen findet im Allgemeinen Chlor- und Kohlensäureentwicklung statt. Die Säure kann auch gasförmig dargestellt werden, wenn man die flüssige S. über Quecksilber in eine kleine Glasglocke steigen läßt, und dann ein gleiches Volumen salpetersaurer Kalkerde hinzufügt, die sogleich das Wasser aufnimmt und die Säure unter Aufbrausen austreibt. Dieses Gas ist gelb, etwas dunkler als Chlor, wird vom W. absorbirt, auch vom Quecksilber, jedoch langsamer, welches sich damit in Oxydul und Chlorür verwandelt. Durch eine wenig erhöhte Temperatur detonirt es mit lebhafter Explosion, indem sich sein Volumen von 1 zu 1½ vergrößert, und läßt man dann das Chlor von kaustischem Kali absorbiren, so bleibt ½ Volumen Sauerstoffgas übrig. Mit den Alkalien und alkalischen Erden läßt sich die unterchlorige Säure zu Salzen verbinden, wobei jedoch Erwärmung zu vermeiden ist, indem sonst chlorsaures Salz und Chlorür entstehen. Diese Salze zeigen die vollkommenste Übereinstimmung mit den bleichenden Chlorverbindungen (s. unten Chlorkalk). Mit den Metalloxyden bildet diese Säure nur schwierig Verbindungen; sie setzen sich sogleich um. Sie treibt die Kohlensäure aus, und wird selbst von dieser ausgetrieben.

2.) Chlorige Säure (vom Grafen Stadion Chlororyd genannt) wird dargestellt, wenn man geschmolzenes chlors. Kali in ganzen Stücken sehr behutsam, nicht über + 40—50° mit überschüssiger Vitriolsäure, am besten in einem mit Alkohol versetzten Wasserbad, erwärmt und das Gas über Quecksilber auffängt. Die Schwefels. verbindet sich mit der Hälfte Kali des chlorsauren Kali, und bildet damit doppelt schwefels. Kali; die in Freiheit gesetzte Chlorsäure zerfällt in chlorige Säure und oxydirte Chlorsäure, indem die eine Hälfte Chlors. der andern Hälfte so viel Sauerstoff abtritt, daß jene zu chloriger S., diese dagegen in oxydirte Chlors. verwandelt wird, welche letztere mit dem andern Antheil Kali verbunden bleibt. Das chlorigs. Gas ist ein tief orangegelbes, coërcibles Gas (indem es sich durch Druck und Erkältung in eine dunkelgelbe, tropfbare Flüssigkeit umwandelt) riecht weniger unangenehm, als das Chlororyd, einigermaßen gewürzhaft, hat ein spec. Gew. von 2,7, röthet Lakmus nicht, bleicht aber dasselbe und zerstört alle organische Farben; im Sonnenlichte zerfällt es allmählig in Sauerstoffgas und Chlorgas, bei + 70 + 75 R. explodirt es ausserordentlich heftig mit Feuererscheinung, indem sich seine Bestandtheile plötzlich trennen. Das Wasser absorbirt sein 7faches Volumen von diesem Gas und bildet damit eine hochgelbe Flüssigkeit. Es besteht aus 2 At. Chlor und 3 At. Sauerstoff.

3.) Chlorsäure (Acidum chloricum). Diese Säure bildet sich beim Zusammentreffen von Chlor mit concentrirten alkalischen Lösungen in Wasser, besonders bei etwas erhöhter Temper. (s. Kali chloricum). Die Chlorsäure kann nur mit Wasser verbunden dargestellt werden, wenn man eine Auflösung des chlorsauren Baryts mit verdünnter Schwefels. zerlegt und die von dem gefällten Schwerspath abfiltrirte Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis

zu einem spec. Gew. von 1,3 verdunstet. Eine andere Darstellungsmethode der Chlorsäure ist diese, daß man eine concentr. heiße Auflösung von chlors. Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt, die saure Flüssigkeit mit fein zertheilter Kieselerde vermengt, bei sehr gelinder Temper. oder durch Verdunsten im leeren Raume, worin sich conc. Schwefels. und etwas Ätzkali (zur Absorption des Fluorkieselgases) befindet, bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und die erhaltene Säure von der überschüssigen Kieselerde abgießt.

Die Chlorsäure ist farblos, schmeckt scharf sauer, riecht nur schwach der chlorigen Säure entfernt ähnlich, röthet Lakmus, dasselbe dann später so wie überhaupt die Pflanzenfarben bleichend, und läßt sich nur unter theilweiser Zersetzung destilliren. Vom Licht erleidet sie keine Veränderung, wird aber durch die meisten Wasserstoffverbindungen und andere brennbare Körper desoxydirt. Vermischt man die Säure mit wenig Alkohol, so erfolgt Erhitzung, die bis zur Entzündung gehen kann und es wird Essigsäure gebildet. Die Salze, welche sie mit den Basen darstellt, sind sämmtlich in Wasser löslich, werden in der Hitze in Sauerstoffgas und Chlormetalle zerlegt und verpuffen, mit brennbaren Körpern erhitzt, mit äußerster Heftigkeit, oft auch schon durch Reiben und Schlagen. Sie wirken nicht auf organische Farben, schlagen auch kein Metallsalz nieder. Die Chlorsäure besteht aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff.

4.) Oxydirte Chlorsäure. Übersaure Chlorsäure (Acidum hyperchloricum). Diese Säure scheidet man aus dem überchlorsauren Kali ab, welches in dem Rückstand von der Bereitung der chlorigen Säure enthalten ist. Man erhält dieses Salz durch Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser, welches das saure schwefels. Kali auflöst und das oxydirt chlors. Kali zurückläßt. Das letztere wird mit seinem gleichen Gewicht Schwefelsäure, welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt wurde, bei gelinder Wärme destillirt, wo das Destillat die oxydirte Chlorsäure darstellt. Nach Serullas erhält man durch gelindes Erhitzen des chlorsauren Kalis auf eine leichte Weise überchlorsaures Kali, welches sodann auf obige Weise durch Schwefels. oder durch Kieselfluorwasserstoffsäure, ähnlich der Chlors., zerlegt werden kann. Auch bei Destillation der Chlorsäure entsteht oxydirte Chlorsäure.

Die oxydirte Chlorsäure läßt sich durch Concentration bis zu einer Eigenschwere von 1,65 bringen, wo sie dann eine geruchlose, schwach rauchende, wasserklare Flüssigkeit darstellt, die einen angenehm sauren Geschmack besitzt, Lakmus röthet, aber nicht bleicht und sehr begierig Wasser anzieht. Wird sie mit ihrem 4—5fachen Vol. conc. Schwefels. in einem Destillirapparate vorsichtig erhitzt, so bildet sie eine weiße, krystallinische, mit 4seitigen Säulen gemengte Masse, welche an der Luft stark raucht und zerfließt und in tropfbarem Wasser ein Zischen verursacht. Sie läßt sich unverändert destilliren und wird weder durch Licht noch durch Salzsäure oder Hydrothionsäure zerlegt. Durch organische Substanzen wird sie aber leicht desoxydirt, besonders bei erhöhter Temperatur (Papier in den Dampf der kochenden Säure ge-

bracht, entzündet sich sogleich). Ihre Verwandtschaft zu den Basen ist bedeutend stark; von ihren Salzen ist das Kali- und Ammoniaksalz schwerauflöslich, die andern aber leichtauflöslich in Wasser. Mit verbrennlichen Substanzen verpuffen die oxydirt chlorsauren Salze nur schwach, und durch schwefels. Salzsäure werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Da das Natrum mit dieser Säure ein leichtauflösliches Salz bildet, während das oxychlorsaure Kali schwer löslich ist, so kann sie zur Ausmittlung und Scheidung dieser beiden Alkalien verwendet werden.

Kali chloricum. Chloras kalicus. (Kali muriaticum oxygenatum.) Chlorsaures Kali. Oxydirt salzsaures Kali.

Zur Darstellung des chlorsauren Kalis läßt man Chlorgas entweder in Ätzkalilauge oder in eine kohlensaure Kaliauflösung so lange einströmen, als dasselbe absorbirt wird. Im Kleinen und in der kürzesten Zeit läßt sich dieses Salz nach Döbereiner (Handbuch der pharmac. Chemie. S. 346) darstellen, wenn man 2 Unzen Ätzkali in 4 Unzen Wasser auflöst und in die Auflösung so lange Chlorgas leitet, als solches davon verschluckt wird. Man stelle dann das Glas, welches die Flüssigkeit enthält, 1¼ Stunde lang in kaltes Wasser, damit alles gebildete chlorsaure Kali herauskrystallisire, trenne dann das ausgeschiedene Salz von der überstehenden Lauge und reinige es durch nochmaliges Umkrystallisiren. Füllt man eine Flasche, welche 9 Pfund Wasser faßt, auf die oben bei Chlor angegebene Art ganz mit Chlorgas an, gießt dann in dieselbe eine Auflösung von 6 Quentchen Ätzkali in 3 Loth Wasser und schüttelt sie so lange, bis bei wiederholtem Öffnen der bloß mit der Hand verschlossenen Flasche keine Luft mehr eindringt, so wird nach wenigen Minuten alles Gas absorbirt und das Kali ganz in Chlorkalium und chlorsaures Kali verwandelt seyn, welche beide Salze dann durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren von einander zu trennen sind. Das gewöhnlichste Verfahren, das chlorsaure Kali zu bereiten, besteht aber darin 70 bis 75 Theile gereinigte Pottasche (kohlensaures Kali) in 175 Theilen Wasser aufzulösen, und in die Auflösung das aus 60 Th. Kochsalz, 40—50 Th. gepulvertem Braunstein, 96—98 Th. Vitriolöl und 48—50 Th. Wasser sich entwickelnde Gas zu leiten. Man gießt die Pottaschenauflösung in eine hohe geräumige Glasflasche, so daß die Flüssigkeit darin eine hohe Säule bildet, aber dennoch über dieser ein Raum bleibt, der noch etwas größer ist, als derjenige, welchen die Flüssigkeit einnimmt. Zur Entbindung des Chlors dient die oben angegebene Vorrichtung, wo man mittelst einer mit dem Entwicklungsgefäß luftdicht verbundenen gebogenen Glasröhre, deren äußeres Ende fast bis auf den Boden der Flasche reicht, das Gas in die Vorlage leitet. Die Chlorentwicklung darf nicht zu rasch erfolgen und muß nur durch gelindes Erwärmen befördert werden. Die Kalilauge nimmt bald eine gelbliche Farbe an, und

wenn sie eine gewisse Menge Chlor aufgenommen hat, setzt sich ein krystallinisches Salz ab; später entsteht ein Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure, welches auch nach beendigter Arbeit, obgleich schwächer, noch einige Zeit fortdauert. Fängt die Chlorgasentwicklung an schwächer zu werden, so ist die Hitze allmählig zu verstärken und, so wie sie ganz aufhört, die Vorlage schnell abzunehmen, oder wenigstens die Mündung der Röhre schnell über die Oberfläche der Flüssigkeit zu ziehen, damit nicht letztere in das Entbindungsgefäß zurückgedrängt werde. Jetzt stelle man die Vorlage, nachdem man den Inhalt derselben gut umgeschüttelt hat, leicht bedeckt mehrere Tage oder so lange an einen kühlen Ort, bis sich kein kohlens. Gas mehr daraus entbindet, während welcher Zeit sich das chlors. Kali größtentheils ausscheiden wird. Hat man im Winter die Bereitung desselben unternommen, so scheidet schon ein großer Theil des Salzes während der Arbeit aus. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Lauge, die viel Chlorkalium und nur noch wenig chlorsaures Kali enthält, läßt letzteres beim freiwilligen Verdunsten oder gelinden Abdampfen in Krystallen fallen, und die davon getrennte Flüssigkeit gibt dann, wenn das etwa noch darin befindliche kohlensaure Kali mit Salzsäure völlig gesättigt worden, durchs Verdampfen bis zur Trockne Chlorkalium (salzsaures Kali). Das sämmtliche gewonnene chlorsaure Kali ist mit etwas kaltem dest. Wasser abzuwaschen und in trockner Luft zu trocknen. Um es aber völlig rein zu erhalten, muß es nochmals in 6 Theilen siedendem Wasser aufgelöst und wieder krystallisirt werden. Das Trocknen des Salzes geschieht am besten zwischen Löschpapier in warmer Luft, entfernt von aller Hitze; es ist auch an einem kühlen und dunkeln Ort aufzubewahren. Sollte sich während des Entwickelns des chlorsauren Gases chlorsaures Kali in der Röhre ansetzen, so ist solches von Zeit zu Zeit mit einem spitzigen Hölzchen zu durchbohren und herauszunehmen, damit nicht ein Zerspringen des Apparats erfolgt.

Wenn Chlorgas in die kohlensaure Kaliauflösung strömt, so zerfällt das kohlensaure Kali in zwei gleiche Theile, von denen der eine alle Kohlensäure aufnimmt und in doppelt kohlensaures Kali übergeht, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen zum Theil krystallisirt, während der andere, der jetzt seine Kohlensäure verloren hat, mit dem Chlor in Reaktion tritt. Das Chlor nimmt Sauerstoff aus dem Kali auf und verwandelt sich in unterchlorige Säure, die mit dem unzersetzt gebliebenen Kali unterchlorigsaures Kali bildet, während der in Kalium reduzirte Antheil des Kali von einem andern Antheil Chlor zu Chlorkalium aufgenommen wird. Von dem unterchlorigsauren Kali erhält die Flüssigkeit das Vermögen die Pflanzenfarben zu zerstören und schnell alle Pflanzentheile zu bleichen. Bei ferner einströmendem Chlorgas geht letztere Eigenschaft verloren, indem jetzt ein Theil des Chlors und auch die schon gebildete Unterchlorigsäure so viel Sauerstoff aus dem Kali aufnehmen, daß Chlorsäure entsteht, so daß die Flüssigkeit zuletzt bloß chlorsaures Kali und Chlorkalium enthält. Zugleich wird jetzt auch das doppelt kohlensaure Kali in diese beiden Verbindungen übergeführt. Das Verhältniß der beiden gebildeten Salze ist $\frac{5}{6}$ Chlorkalium und $\frac{1}{6}$ chlorsaures Kali, die aus

6 Atomen Kali und 6 At. Chlor entstanden sind. Da das chlorsaure Kali in kaltem Wasser wenig, das Chlorkalium aber sehr leicht auflöslich ist, und das vorhandene Wasser hinreicht, das letztere in der Auflösung zu erhalten, so wird schon gleich ohne alles Abdampfen das chlorsaure Kali beinahe völlig ausgeschieden, und nur wenig durch Chlorkalium verunreinigt seyn. Strömt das Chlor in eine sehr verdünnte Auflösung von Kali, so oxydirt sich das Chlor auf Kosten des Sauerstoffs des Kalis nur zur unterchlorigen Säure und die Flüssigkeit enthält nur unterchlorigsaures Kali (Chlorkali) nebst Chlorkalium aufgelöst.

Liebig (Geig. Mag. XXXV. S. 233) hat ein wohlfeileres Verfahren zur Bereitung des chlorsauren Kalis angegeben, welches sich darauf gründet, daß, wenn man Chlorkalk (unterchlorigsauren Kalk) so lange erhitzt, bis er aufhört, Pflanzenfarben zu bleichen, sich derselbe in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium verwandelt hat. Man löst dieses Gemenge in heißem Wasser auf, concentrirt die Auflösung durch Abdampfen, setzt Chlorkalium hinzu und läßt erkalten. Nach dem Erkalten erhält man eine Menge Krystalle von chlorsaurem Kali, die sich in Säulen und Nadeln darstellen, die aber durch nochmaliges Umkrystallisiren die gewöhnliche Form annehmen. Die Mutterlauge setzt nach mehreren Tagen noch mehr chlorsaures Kali ab. Von 12 Unzen unterchlorigsaurem Kalk, der so schlecht war, daß davon 8 Unzen in Wasser ungelöst blieben, wurde 1 Unze chlorsaures Kali erhalten. Vee (Journ. d. Ph. XIX. 270) hat gleichfalls eine wohlfeile Bereitungsmethode des chlors. Kali angegeben. Man bereitet unterchlorigsauren Kalk durch Einleitung von Chlorgas in Kalkmilch, und löst in der erhaltenen Auflösung bei Siedhitze Chlorkalium auf, dampft ab und läßt krystallisiren. Das chlorsaure Kali kann sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in Flüssigkeiten bilden, worin die Elemente desselben in anderm Verbindungszustande zusammenkommen. Wenn daher 6 At. unterchlorigsaurer Kalk und 1 At. Chlorkalium bei gehöriger Concentration und gehöriger Temperatur zusammenkommen, so läßt sich vermuthen, daß die 6 At. Sauerstoff des Chlorkalks an das eine Atom Chlorkalium treten, um damit chlorsaures Kali zu bilden, während dadurch der Chlorkalk (unterchlorigsaurer Kalk) in Chlorcalcium verwandelt zurückbleiben wird.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in weißen, perlmutterartigen Blättchen oder in 4 oder 6seitigen geschobenen Tafeln von 1,989 sp. G. Es ist luftbeständig, hat einen kühlenden, herben, unangenehmen Geschmack, welcher dem Salpeter einigermaßen ähnlich ist. 100 Th. Wasser lösen bei 0 3¼ und bei 80 (dem Kochpunkt der gesättigten Auflösung) 60. Th. dieses Salzes auf. Wird es in einem Mörser stark gerieben oder gestoßen, so prasselt es, leuchtet und sprüht Funken. Es schmilzt in der Hitze leicht, entwickelt Sauerstoffgas, und die Zersetzung des Salzes geht so lange leicht vor sich, bis es 5 At. Sauerstoff von den 6 At., die es geben kann, entbunden hat. Alsdann verdickt es sich und ist nun in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsau-

rem Kali verwandelt. Zur vollständigen Zersetzung ist eine höhere, bis zur Glühhitze gehende Temperatur erforderlich. Vermengt man das chlorsaure Kali vor dem Erhitzen mit seinem gleichen Gewicht gepulverten Braunstein, so erfolgt die gänzliche Zersetzung des Salzes in Sauerstoffgas und Chlorkalium schon bei geringer Hitze, die noch nicht bis zum Glühen geht. Das Manganoxyd wird dabei nicht verändert. Sand thut nicht dieselbe Wirkung. Das chlorsaure Kali verpufft auf glühender Kohle heftiger, als der Salpeter, und fulminirt mit verbrennlichen Körpern äußerst leicht, oft durch bloßes Reiben und Schlagen. Werden nur 2 Gran desselben mit 1 Gran Schwefel auf Papier vermischt und in starkes Papier zu einem Päckchen fest eingewickelt, dieses auf einen Ambos gelegt, und mit einem Hammer stark aufgeschlagen, so erfolgt eine Verpuffung mit Knall, Flamme und Rauch. Es ist gefährlich, ein Gemenge zu machen, und es darf auch nicht unvorsichtig aufbewahrt werden, weil es zuweilen sich ohne bemerkbare äußere Ursache entzündet hat. Mit Kohle explodirt es, jedoch erst in größeren Massen, in kleinen muß es angezündet werden. Mischt man das Salz aber mit Schwefel und Kohle, so erfolgt die Detonation noch lebhafter und schneller, als mit Schwefel allein, auch ist das Licht, welches sie begleitet, glänzender. Mit Phosphor ist die Verpuffung, wenn auch nur geringe Mengen des Gemengs in Papier gewickelt auf den Ambos mit dem Hammer geschlagen werden, so heftig, daß durch den dabei herumgeworfenen Phosphor der größte Nachtheil entstehen kann. Die meisten Metalle, Zinnober, Schwefelkalium, so wie sehr viele vegetabilische Substanzen, z. B. Zucker, Harze ꝛc., detoniren gleichfalls mit dem chlorsauren Kali, erfordern aber meistens einen starken Schlag mit einem erwärmten Hammer. Wirft man wenige Grane eines Gemenges aus chlorsaurem Kali mit Schwefel, oder Kohle, Zucker, Zinnober, oder Metallen in eine Schale, worin sich Vitriolöl befindet, so entsteht eine glänzende Flamme, ohne Detonation. Auf die Entzündlichkeit eines Gemengs aus chlors. Kali und Schwefel hat man die Verfertigung von Feuerzeugen gegründet. Sie bestehen aus kleinen Stäbchen (in Gestalt der gewöhnlichen Schwefelhölzchen), die an ihrem Ende eine Mischung aus chlorsaurem Kali und Schwefel oder Goldschwefel enthalten, und einem Gläschen mit Schwefelsäure. So wie man die Enden jener Stäbchen in die Säure taucht, erfolgt sogleich Entzündung. Der Schwefel läßt sich aber blos angefeuchtet ohne Gefahr mit dem chlors. Kali vermengen. Die mit Knallquecksilber verfertigten Frictionsfeuerzeuge, indem man die Hölzchen schnell zwischen eine zusammengefaltete Karte hindurch zieht, die mit einer Schicht Schmirgel oder Blutstein überzogen ist, lassen sich dadurch ersetzen, daß man nachstehende Masse zur Verfertigung der Zündhölzchen anwendet: Man nehme 2 Drachmen chlorsaures Kali, 2 Scrupel Schwefelantimon, ½ Drachme Thierleim und so viel Wasser, als nöthig ist, um einen dünnen Brei zu bilden. Das aufs feinste pulverisirte Schwefelantimon wird mit dem Wasser, worin zuvor der Leim gelöst ist, angerieben, das chlorsaure Kali zugefügt und nun ganz gleichförmig verrieben. In die erhaltene Masse werden nun die Hölzchen getaucht,

so daß sie nur 3—4 Linien tief damit überzogen werden. Das Sandpapier (durch dessen Falte die Hölzchen durchgezogen werden) enthält gestoßenes Glas, welches mit Leim auf der Oberfläche befestigt ist. Zündpapier, das sich beim Zerreißen entzündet, wird erhalten, wenn man Pulver von chlorsaurem Kali zwischen mit Bimsstein oder Glaspulver rauh gemachtes Papier einklebt. Wird das krystallisirte Salz mit Vitriolöl übergossen, so nimmt es eine braunrothe Farbe an, gibt in demselben Augenblick prasselnd tiefgelbes chlorigsaures Gas aus, verpufft unmittelbar darauf mit so großer Heftigkeit, daß das Gefäß zerschmettert und das ganze Gemeng umhergeschleudert wird. Durch vorsichtige Behandlung des geschmolzenen chlors. Kalis mit Vitriols. kann die gasförmige chlorige S. erhalten werden. Salzsäure entwickelt aus dem Salz Chloroxyd. Gießt man concentrirte Salpetersäure auf chlorsaures Kali, so spritzt es umher ohne Explosion und Flamme. Das chlorsaure Kali wurde auch zu dem sogenannten Percussions- oder Zündpulver angewendet, da es aber die Gewehre stark angreift, so ist jetzt an dessen Stelle das Knallquecksilber gesetzt worden. Das chlorsaure Kali besteht aus 38,5 Kali und 61,5 Chlorsäure und ist zusammengesetzt aus 1 At. Kali und 1 At. Chlorsäure.

Ein reines chlors. Kali darf, in dest. Wasser aufgelöst, durch Silberauflösung nicht getrübt werden, sonst ist es mit Chlorkalium verunreinigt; beim starken Glühen muß es bloß neutrales Chlorkalium hinterlassen; reagirt der Rückstand alkalisch, so enthielt das Salz Salpeter. Sehr oft enthält es auch ein wenig Braunsteinoxyd und gibt dann beim Glühen mit chemisch reinem Ätzkali eine grüne Masse.

Das chlorsaure Natrum (Natrum chloricum) wird wie das chlorsaure Kali bereitet; die Bereitung ist jedoch schwieriger, da das chlorsaure Natrum fast in gleichem Grade in Wasser auflöslich ist, wie das mit entstehende Chlornatrium. Durch absoluten Alkohol, in welchem sich das chlorsaure Natrum vorzugsweise auflöst, läßt sich die Trennung noch am besten bewerkstelligen. Das chlorsaure Natrum krystallisirt in 4seitigen Tafeln, schmeckt frisch und wenig stechend, dem Kochsalz sehr ähnlich, wird an der Luft etwas feucht und löst sich in 3 Th. kalten Wassers auf. In der Hitze schmilzt es und entwickelt Sauerstoffgas und Chlorgas; der Rückstand ist nach Vauquelin deutlich alkalisch. Es besteht aus gleichen At. Säure und Natrum.

Chlorsaurer Baryt entsteht beim Hindurchleiten durch in Wasser gelösten und vertheilten Baryt. Aus der Flüssigkeit krystallisirt zuerst das Chlorbaryum größtentheils heraus und der Rest ist dann durch phosphorsaures Silberoxyd auszufällen, so daß die Flüssigkeit weder durch Salzsäure noch durch Silbersalpeterlösung getrübt wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt dann beim Verdunsten der chlorsaure Baryt in 4seitigen Säulen mit bald gerader, bald schiefer Endfläche. Er löst sich in 4 Theilen kalten Wassers auf, nicht aber im Alkohol.

Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff unmittelbar, jedoch nur in einem einzigen Verhältnisse, damit die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)

bildend, die wir schon oben bei den Säuren abgehandelt haben. Gleiche Volumina Wasserstoffgas und Chlor vereinigen sich, dem Sonnenlichte ausgesetzt, augenblicklich unter Feuerentwicklung und Verpuffung zu salzsaurem Gas [nach Suckow (Poggend. Annal. XXXII. 391) erfordert jedoch das Gemenge zur Entzündung ein sehr starkes Sonnenlicht], schwächer wirkendes Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung; im Dunkeln bleiben beide Gase unverändert. Wenn aber in diesem Gemenge das Chlor vorwaltet, d. h. wenn dasselbe gegen 2 Wasserstoff, 3 Chlor enthält, so erfolgt die Entzündung schon durch das gewöhnliche Tageslicht.

Mit dem Stickstoff geht das Chlor nicht direct in Verbindung, sondern nur dann, wenn sich beide im Entstehungs-Momente treffen. Kommt Chlorgas im Überschuß mit einem Ammoniaksalz, z. B. einer Salmiakauflösung in Berührung, so entsteht Salzsäure und gleichzeitig eine pommeranzengelbe, ölartige Verbindung, die in Wasser unauflöslich ist und darin zu Boden sinkt. Sie ist aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Chlor zusammengesetzt und hat den Namen Höllenöl erhalten. Dieses Öl zersetzt sich durch Erwärmung, Berührung oder unter anderweitigen unbedeutenden Umständen mit einer so furchtbaren Explosion in Stickgas und Chlorgas, daß es höchst gefährlich bleibt, damit Versuche anzustellen.

Eine aus Chlor und salpetriger Säure bestehende Flüssigkeit, die den Namen Königswasser, Goldscheidewasser (Aqua regias. Acidum nitrico-muriaticum) führt, wird erhalten, wenn man 2 Theile starke Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure zusammen mischt. Die Salzsäure wird durch die Salpetersäure zerlegt, ihr Wasserstoff tritt mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser zusammen; es entsteht Chlor und salpetrige Säure, welche das Königswasser ausmachen. Die Farbe desselben ist gelb, indem sowohl das Chlor als die salpetrige Säure eine gelbe Farbe besitzen; der Geruch ist nach Chlor und salpetriger Säure zugleich. Die Zersetzung geht jedoch nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entweicht kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange fort geht, bis eine der Säuren zersetzt ist. Das Königswasser besitzt vermöge seines Chlorgehalts die Eigenschaft, das Gold, so wie auch andere Metalle aufzulösen und hier dauert die Auflösung des Metalls und die Zersetzung der Säuren so lange fort, bis entweder alles Metall in Chlormetall, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht nun darauf, daß sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. Man kann auch Königswasser bereiten, wenn in 4 Theilen Salpetersäure 1 bis 2 Theile Salmiak oder Kochsalz aufgelöst werden; ein solches Präparat ist aber nur zu einigen technischen Zwecken anwendbar.

Chlor und Kohlenstoff verbinden sich auf directem Wege nicht mit einander, selbst in der Glühhitze hat das Chlor keine Wirkung auf die Kohle, außer so fern ein geringer Gehalt an Wasserstoff der letztern anfangs etwas

Salzsäure erzeugt. Auf indirectem Wege lassen sich jedoch 3 Verbindungen aus Kohlenstoff und Chlor darstellen, eine feste und zwei flüßige.

Chlorgas und ölbildendes Gas verbinden sich zu einer eigenthümlichen ölartigen Flüssigkeit (s. Naphtha salis). Chlorgas und Kohlenoxydgas vereinigen sich zu der schon S. 75 erwähnten Phosgensäure. Das Chlor geht auch mit dem Schwefel, Phosphor, Bor, Brom, Jod und Kiesel eine Verbindung ein, von welchen Verbindungen jedoch keine als Arzneimittel aufgenommen worden ist.

Mit den Metallen verbindet sich dagegen das Chlor zu sehr wichtigen Verbindungen, von denen viele in der Arzneikunde angewendet werden. Zu einigen Metallen hat das Chlor eine größere Verwandtschaft, als selbst der Sauerstoff; denn viele Metalloxyde verlieren ihren Sauerstoff und verwandeln sich in Chlormetalle, wenn sie erhitzt werden, und Chlorgas mit ihnen in Berührung kommt. Daß sich mehrere Metalle in Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur entzünden, wurde bereits oben erwähnt. Das Chlor verbindet sich eben so, wie der Sauerstoff, Schwefel ꝛc. mit den Metallen in mehreren Verhältnissen; diejenigen dieser Verbindungen, welche das Chlor in der geringsten Menge enthalten, heißen Cholüre, diejenigen, welche mit der größten Menge verbunden sind, aber Chloride. Sie sind theils fest, theils flüssig und die letztern sind dabei sehr flüchtig, Metallöle (Zinn, Arsen, Antimon); die festen sind schmelzbar und größtentheils in der Glühhitze flüchtig; die weichern von diesen heißen Metallbuttern (Wismuth, Zink, Antimon), die festern Hornmetalle (Silber, Blei). Die Chlormetalle, welche durch die Hitze keine Zersetzung erfahren, sind fast alle flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle. Mehrere Chlormetalle gehen mit einander Doppelverbindungen ein, sogenannte Chlorsalze bildend. Viele Chlormetalle sind in Wasser auflöslich, auch in Salzsäure, und manche bilden mit der letztern salzsaure Chlormetalle. Das empfindlichste Reagens auf Chlormetalle ist das salpetersaure Silberoxyd, welches in einer nicht zu sehr verdünnten Chlormetalllösung einen käseartigen Niederschlag erzeugt, aber selbst noch $\frac{1}{1024000}$ Chlorsalz durch einen sogleich erscheinenden Schiller anzeigt. Etwas weniger empfindlich als Reagens auf Chlormetalle ist das salpetersaure Quecksilberoxydul, das in dergleichen Auflösungen ebenfalls einen weißen Präcipitat hervorbringt.

Daß Chlor in Berührung mit wässerigen Alkalien nicht allein chlorsaure Alkalien und Chloralkalimetalle erzeugt, sondern auch unterchlorigsaure Salze entstehen, wenn die alkalischen Auflösungen sehr verdünnt sind, wurde schon bei Kali chloricum erwähnt. Letztere, die unterchlorigsauren Verbindungen sind schon länger als Bleichverbindungen bekannt, auf die wir später wieder zurückkommen werden.

Nach der ältern Ansicht wurden die Chlormetalle als Verbindungen der Salzsäure mit den Oxyden, also als salzsaure Salze, angesehen, bis Davy zeigte, daß in diesen Salzen kein Sauerstoff enthalten sey, und sie als aus Chlor und Metall zusammengesetzt betrachtet werden müssen.

Kali muriaticum. Chloretum Kalii. Sal digestivum Sylvii. Salzsaures Kali. Chlorkalium. Digestivsalz.

Das Chlorkalium findet sich, wiewohl nur in geringer Menge, in verschiedenen Pflanzensäften und in der Asche der meisten Pflanzen. Auch ist es im Meerwasser in den Salzsolen und einigen Mineralwassern angetroffen worden. Bei vielen chemischen Arbeiten, z. B. bei Bereitung des chlorsauren Kalis, bei Zerlegung des Salmiaks durch kohlensaures Kali, beim Seifensieden ꝛc. wird es als Nebenprodukt gewonnen. Dieses Salz entsteht, wenn Kalium in Chlorgas verbrennt, oder wenn man Kali mit Salzsäure sättigt. Ist es zum innerlichen Gebrauch bestimmt, so muß man es auf letztere Weise bereiten, nehmlich reine verdünnte Salzsäure mit kohlensaurem Kali sättigen, die neutrale Lauge bis zum Krystallisationspunkt verdunsten und der Krystallisation überlassen. Das Chlorkalium wird in regelmäßigen Würfeln anschießen, die man auf Fließpapier trocknet, und aus der abgegossenen Lauge wird beim Abdampfen derselben noch mehr Salz gewonnen werden. Das im Handel vorkommende unreine Chlorkalium, welches immer mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali vermengt ist, zuweilen auch Metalloxyde und extractivstoffartige Materie enthält, kann dadurch gereinigt werden, daß man es im gepulverten Zustande mit $\frac{1}{50}$ seines Gewichts Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einem Tiegel schmilzt, dann die geschmolzene Masse in heißem Wasser auflöst, die Auflösung filtrirt, dieselbe, wenn sie alkalisch reagirt, mit Salzsäure neutralisirt und hierauf durch Abdampfen zur Krystallisation befördert.

Beim Glühen des unreinen Chlorkaliums mit Kohle, wird das schwefelsaure Kali zu Schwefelkalium reduzirt, die extractartige Materie verkohlt, die Chlormetalle aber werden zersetzt, so daß die nachherige Auflösung kohlensaures Kali, Schwefelkalium und Chlorkalium, aber keine metallischen Theile mehr enthält. Durch Sättigung der Auflösung mit Salzsäure wird sowohl das kohlensaure Kali als das Schwefelkalium in Chlorkalium umgewandelt, so daß jetzt aus der verdunsteten Flüssigkeit reines Chlorkalium krystallisirt.

Das Chlorkalium krystallisirt beim langsamen Verdampfen, gleich dem Kochsalz, in Würfeln von oft bedeutender Größe, die manchmal in Gestalt einer 4seitigen Säule auf und an einander sitzen. Bei einem schnellen Verdunsten der Auflösung krystallisirt das Salz auch wohl in kleinen spießigen Krystallen. Es besitzt einen dem Kochsalz ähnlichen Geschmack, der aber etwas scharf bitterlich ist, löst sich in 3 Theilen Wasser auf und erregt dabei mehr Kälte als das Kochsalz. Es ist an der Luft unveränderlich, wird weder feucht noch zerfließt es. Im Feuer zerspringt das krystallisirte Chlorkalium mit einigem Geräusch, kommt aber erst in starker Hitze in Fluß und verflüchtigt sich bei anhaltender Weißglühhitze gänzlich, ohne zersetzt zu werden. Schwefel, mit schmelzendem Chlorkalium zusammengebracht, erzeugt etwas

Schwefelkalium. Wasserhaltige Schwefel-, Weinstein- und Salpetersäure nehmen daraus Kali auf und scheiden Salzsäure ab. Das Chlorkalium besteht aus gleichen Atomen Kalium und Chlor ohne Krystallwasser. Es wird selten mehr als Arzneimittel angewendet; kann aber in den Apotheken statt des Kochsalzes zum Einsalzen der Rosen verwendet werden. Mit Salpeter und Salmiak vermengt, bringt es eine bedeutende Kälte beim Auflösen in Wasser hervor. In den Alaunfabriken wird es zur Umwandlung der eisenhaltigen schwefels. Alaunerde in Alaun verwendet.

Das Chlorkalium muß eine weiße Farbe besitzen, sich vollständig in Wasser auflösen, und die Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür und Chlorbaryumauflösung weder gefärbt, noch gefällt werden.

Natrum muriaticum. Murias Sodae. Chloretum Natrii. Sal culinare. Chlornatrium. Salzsaures Natrum. Kochsalz.

Natrium vereinigt sich mit dem Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur ohne, bei erhöhter Temperatur mit Feuererscheinung zu Chlornatrium. Sättigt man Salzsäure mit Natrum, so schießt beim Verdunsten der Lauge Chlornatrium (Kochsalz) an. Das Kochsalz ist dasjenige Salz, welches in der Natur in der größten Menge verbreitet ist. Das ganze Meer enthält dieses Salz (Meersalz, Seesalz, Sal marinum) aufgelöst, mehr in wärmeren Gegenden, wegen der größern Verdunstung des Wassers, als in kältern; mehr in der Tiefe, als an der Oberfläche, wegen der Senkung des salzvollern Wassers nach unten. In warmen Küstenländern wird es durch Verdunsten des Meerwassers an der Sonnenwärme dargestellt, indem man das Meerwasser in Gruben leitet und es so der Einwirkung der Wärme und Luft aussetzt. Auch durch Auslangen des Sandes, der öfters mit Meerwasser befeuchtet und getrocknet worden ist, wird es gewonnen. Dieses ist mit Extractivstoff und verschiedenen andern zerfließlichen Salzen verunreinigt, von welchen Beimengungen es durch Aussetzen in Haufen an die Luft befreit wird, indem die zerfließlichen Salze Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und durch angebrachte Rinnen abfließen können. Das Meersalz verliert, wenn es mehrere Monate der Luft ausgesetzt bleibt, die Schärfe und Bitterkeit, welche dem frischen Salz eigen ist. In Griechenland wird das Kochsalz durch Verdunsten des Meerwassers in Salzsümpfen gewonnen und in grauschwärzlichen feuchten Klumpen auf den Markt gebracht. Es enthält sehr viel salzsaure Erden, Bittersalz und einen röthlichen Thon beigemengt. An vielen Orten, in Polen, Ungarn, Rußland, Spanien, auch in Deutschland findet man das Kochsalz als festes Mineral (Steinsalz, Sal gemmae), theils rein und daher weiß, theils eisenhaltig und dann von verschiedener Farbe; grau, gelb, röthlich, blau oder schwarz; an einigen Orten in ungeheuer großen Lagern; so auch Steine mit diesem Salz vermengt. Das Steinsalz wird bergmännisch

gefördert, muß aber oft erst geläutert werden, welches durch Auflösen des Salzes in Wasser und Versieden der Salzlauge geschieht. Das meiste Kochsalz wird auf dem festen Lande aus den Salzsoolen gewonnen, welche jedoch nichts anderes sind, als Auflösungen von Steinsalz in Wasser, aber außer dem Kochsalz auch noch andere Salze in verschiedenen Quantitäten enthalten. Diese Salzsoole ist, je nach dem Verhältniß der vorhandenen Salzflötze zu dem Wasser, nach dem Zuflusse süßen Wassers u. s. w., mehr oder weniger gesättigt; ihr Grad der Sättigung, ihre Löthigkeit, wird durch die Grade, die sie an der Salzspindel zeigt, angegeben. Ist die Soole nicht siedewürdig, so wird sie vorher, um die Feuerung zu ersparen, durch Gefrieren oder durch Verdunsten an der Atmosphäre auf die gehörige Concentration gebracht, welches man das Gradiren nennt. Das Gradiren geschieht auf den sogenannten Gradirhäusern, welches hohe aus Reisern (Dornen) geflochtene Wände sind, auf welche wiederholentlich die durch Pumpen hinaufgezogene Soole auffällt, wodurch sich viele wässerige Theile in der Luft zerstreuen, und die stärkere Soole in einen Behälter herabträufelt, die nun durch weniger Feuer versotten werden kann. Da der Gyps und die kohlens. Kalkerde weniger leicht auflöslich sind, als das Kochsalz, so scheiden sie sich größtentheils hiebei aus und überziehen die Reiser mit einer Kruste. Ist die Soole gesättigt oder hinlänglich gradirt, so wird sie in großen Pfannen verdampft, wobei ihr auch wohl Rindsblut zugesetzt wird, damit sich die Unreinigkeiten als Schaum abscheiden können, und man schüttet in dem Maße, als das Wasser verdampft, Soole nach. Auf dem Boden und an den Seiten der Pfannen setzt sich während des Verdunstens der sogenannte Pfannenstein ab, der aus Bittererde, Kochsalz, größtentheils aber aus Gyps besteht. Sobald sich die Salzhaut zeigt, ist das Feuer zu vermindern, wo nun das Salz anfängt, sich in kleinen Krystallen auszuscheiden; diese werden in bestimmten Zwischenzeiten mit hölzernen Krücken herausgenommen, zum Abtropfen auf eine schiefe Ebene gezogen, dann entweder in diesem losen Zustande oder in Salzstöcke geformt und in großen durch Nebennutzung des Feuers unter der Siedpfanne geheizten Vorrichtungen oder Kammern gedörrt. Zuletzt bleibt eine dicke, scharfe und bittere Heck- oder Mutterlauge zurück, die aus salzsaurer Kalk- und Talkerde, auch wohl noch aus andern Stoffen, besteht. Von dieser öfters dem Kochsalz noch anhängenden Lauge erhält das Kochsalz die Eigenschaft, an der Luft feucht zu werden.

Das käufliche Kochsalz enthält immer etwas salzsaure Bittererde, Gyps und Chlorcalcium, zuweilen auch statt des letztern Glaubersalz. Von diesen Beimischungen wird es auf folgende Weise befreit und zum chemischen und Arzneigebrauch gereinigt: Man löse Kochsalz in 3 Theilen kochenden Wassers über dem Feuer auf und gieße nun so lange eine Auflösung des kohlens. Natrums hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt, filtrire die Auflösung und dampfe dieselbe zum Krystallisiren ab. Die erhaltenen Krystalle lasse man auf Papier abtrocknen und hebe sie dann als gereinigtes Kochsalz (Sal culinare depuratum) auf. Ist das Salz durch beigemengte extractivstoffartige

oder färbende Theile gefärbt, so muß es vorher zur Zerstörung dieser Stoffe in einem Tiegel gebrannt werden. Wenn der Auflösung des mit erdigen Salzen vermengten Kochsalzes kohlensaure Natrumlösung zugesetzt wird, so fallen die Erden mit Kohlensäure verbunden zu Boden, indem durch doppelte Zerlegung ein Austausch der Bestandtheile beider Salze erfolgt, und das Chlor an das Natrium des kohlens. Natrums übergeht. Die Mutterlaugen derjenigen Salzsoolen, welche viel salzsaure Bittererde enthalten, werden zur Darstellung der kohlensauren Bittererde im Großen benutzt.

Das Kochsalz, welches sich auch in mehreren Pflanzen und fast in allen thierischen Säften findet, krystallisirt gleich dem Chlorkalium in Würfeln, die sich bei dem Abdampfen der Auflösung oft in Gestalt einer viereckigen hohlen umgekehrten Pyramide (eines Mühltrichters) zusammen setzen. Es ist in Masse beisammen weiß und undurchsichtig, in einzelnen Theilen farblos und durchscheinend und zerreiblich. Spec. G. = 2,17. Lowitz bemerkte, daß, wenn eine Auflösung des Kochsalzes bis zum Häutchen abgedampft und dann einer niedern Temperatur (von —10 nach Fuchs) ausgesetzt wird, das Salz in tafelförmigen Krystallen anschießt, die gewöhnlich 6seitig sind und 2 breitere Flächen haben. Dieses Salz ist Kochsalz mit Krystallwasser und enthält von letzterem 6 Atome. Herausgenommen zersetzen sich diese Krystalle durch die Wärme, indem eine gesättigte Auflösung von Kochsalz abfließt, und kleine Würfel von wasserfreiem Salz zurückbleiben. Nach Nölle fängt sich das genannte Salz bei einer Kälte von —4 zu bilden an, entsteht dagegen nicht unter dieser Temperatur. Es lagert sich aus einer gesättigten Auflösung auf den zuerst entstandenen Würfeln des gewöhnlichen wasserleeren Salzes ab. Absoluter Alkohol entzieht ihm schon bei —10 den Wassergehalt.

Das Kochsalz ist in kaltem und kochendem Wasser, wie Fuchs gezeigt hat, völlig gleich auflöslich, so daß ein scheinbarer Unterschied nur der Gegenwart der erdigen Salze zuzuschreiben ist. Es kann daher nur durch Verdunsten seiner Auflösung krystallisirt werden. Das über 0 krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser, sondern nur 3 bis 4 Procent mechanisch eingeschlossenes Wasser. In absolutem Alkohol ist es unauflöslich, auflöslich aber in gewöhnlichem wasserhaltigem Alkohol. Der Geschmack desselben ist allgemein bekannt; er ist rein salzig, wenn es keine zerfließlichen Chlormetalle enthält; es löst sich auch mit Leichtigkeit im Munde auf. An der Luft ist es beständig. Wird es schnell in einem Tiegel über einem mäßig starken Feuer erhitzt, so sieht man es bald mit Geräusch (Verknistern) in lauter kleine Würfel zerspringen, wodurch es seine Klarheit und Gestalt verloren hat. Es heißt nun verprasseltes, abgekristertes Kochsalz (Sal culinare decrepitatum); die Operation aber das Decrepitiren, Verknistern oder Verprasseln des Salzes (Decrepitatio salis communis). Das Verprasseln hat seinen Grund in dem in den Krystallen mechanisch eingeschlossenen Wasser, welches durch die Wärme schleunig in Dämpfe verwandelt wird, mit Gewalt die festen Theile des Salzes wegsprengt und, indem diese beim Begegnen an einander stoßen, das Geräusch verursacht. Es haben noch meh-

rere Salze die Eigenschaft, im Feuer zu verknistern; es sind aber nur solche, die kein Krystallwasser enthalten. Baudimont (B. Rep. 6. B. S. 239) zeigte, daß das in den Krystallen eingeschlossene W. jedoch nicht die einzige Ursache des Verknisterns seyn könne, weil dasselbe auch statt findet, wenn der Krystall völlig wasserfrei und fix ist. Er fand, daß nur solche Krystalle, welche einen deutlichen Blätterdurchgang haben, sich darnach gut spalten lassen und eine geringe Wärmeleitungskraft besitzen, beim Erhitzen verknistern. Bei einem solchen Krystall erhitzen sich daher immer zuerst die äußern Schichten, und indem sie sich dabei ausdehnen, springen sie von den innern noch nicht ausgedehnten kältern Schichten ab, und dieß ist die Erscheinung des Decrepitirens. Es gibt aber auch Körper, welche sich beim Erhitzen zersetzen und ein flüchtiges Product von sich geben, und somit ebenfalls die Erscheinung des Verknisterns geben können. Wird das verknisterte Kochsalz lange Zeit rothglühend erhalten, so sintern seine Theilchen etwas zusammen; bei stärkerem Feuer kommt es in Fluß und verflüchtigt sich endlich unzersetzt in weißen Dämpfen; ist aber bei weitem weniger flüchtiger als das Chlorkalium. Das Kochsalz besteht im verprasselnden Zustande aus gleichen At. Chlor und Natrium. Durch Glühen mit Kalium zerfällt es in Chlorkalium und in Natrium. Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure, bei höherer Temperatur auch Borarsäure und Phosphorsäure scheiden daraus Salzsäure ab. Kochsalz und Kali zerlegen sich, in Wasser aufgelöst, in Digestivsalz und Natrum. Glaubersalz und Kochsalz können sich miteinander zu einem Doppelsalz vereinigen, wenn eine Auflösung der beiden Salze einer Kälte von —24 ausgesetzt wird. Es bildet kleine nadelförmige Prismen, mit 6seitiger Zuspitzung. Die Krystalle verwittern in kalter Luft, schmelzen aber in der Wärme.

Das Kochsalz ist manchen Verunreinigungen ausgesetzt, auch hat man es absichtlich mit manchen Stoffen verfälscht angetroffen. Die schon öfters erwähnten Stoffe, die sich gewöhnlich beim Kochsalz finden, sind salzsaure Talk- und Kalkerde, Gyps und Eisenoxyd. Erstere, die Erdensalze, machen das Kochsalz mehr oder weniger feucht und fallen bei Zusatz eines kohlensauren Alkalis aus der Auflösung eines damit verunreinigten Salzes als kohlensaure Erden nieder. Gyps bleibt beim Auflösen des Salzes in wenig Wasser als Rückstand, und aus der heißen Auflösung schlägt dann sauerkleesaures Kali die Kalkerde nieder, auch bringt Chlorbaryum einen Präcipitat von Schwerspath hervor, welcher letztere auch entstehen wird, wenn Glaubersalz vorhanden war. Eisenoxyd, so wie andere metallische Salze werden durch Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeisencyanür erkannt, welche Reagentien in einer reinen Kochsalzauflösung keine Veränderung hervorbringen dürfen. Vogel fand in dem Kochsalz aus Friedrichshall in Würtemb., in dem aus Hall, Orb, Kissingen und Dürkheim Salmiak, welcher sich aus dem in einer Retorte bis fast zum Schmelzen des Glases erhitzten Kochsalz sublimirte. Auch enthält die Mutterlauge der Salinen von Rosenheim und Kissingen Chlorkalium, denn Chlorplatin erzeugte in diesen Laugen einen reichlichen gelben Niederschlag, der aber kein Ammoniak, sondern nur Kali enthält. In Frankreich

war ein Kochsalz in Umlauf gekommen, welches die nachtheiligsten Folgen auf die Gesundheit hervorbrachte; bei der Untersuchung desselben fand sich darin Kalibromür und Jod in unbestimmten Verhältnissen. Überhaupt wird die Verfälschung des Kochsalzes in Frankreich aufs Äußerste getrieben und dazu das in den Salpeterfabriken gewonnene unreine Kochsalz, dann Glaubersalz, Chlorkalium, Gyps und erdige Stoffe gemißbraucht (Chevallier u. Henry im pharm. Central Bl. 1831. S. 437 desgl. 1833. S. 221). Heß fand in dem Sibirischen Kochsalz außer Glaubersalz die Chlorüre von Calcium, Magnesium und Aluminium. Letzteres fand sich im Salz von Okhotsk bis zu 7½ PC. Von diesem scheint auch die ungewöhnliche scorbutische Anlage herzurühren, welche man bei den Einwohnern, die dieses Salz genießen, bemerkt (Annal. d. Chim. et Ph. XLI. 428).

Ammoniacum muriaticum. Chloretum Ammonii. Murias Ammoniae. Sal ammoniacum. Salzsaures Ammoniak. Chlorammonium. Salmiak.

Der Salmiak findet sich natürlich in der Nähe von Vulcanen, wo er manchmal ganz rein sublimirt ist; auch in einigen Pflanzen und in thierischen Stoffen, desgleichen in einigen Mineralien hat man ihn angetroffen. Er bildet sich aus seinen Bestandtheilen, wenn gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Salzsäuregas mit einander in Berührung kommen, oder wenn eine Auflösung von ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak mit Salzsäure gesättigt wird.

Der Salmiak wird fabrikmäßig im Großen bereitet. Ehemals kam aller Salmiak aus Egypten und hieß daher Egyptischer Salmiak. Er wird daselbst aus dem Miste der Kameele und einiger andern Thiere, die von salzigen Pflanzen leben, bereitet. Der Mist jener Thiere wird von den Ärmeren des Landes, nachdem er getrocknet worden, als Brennmaterial benutzt, wobei sich während des Verbrennens aus den thierischen Stoffen Ammoniak erzeugt, das sich mit der aus den salzigen Theilen, welche aus den Nahrungsmitteln in den Mist übergegangen sind, losgetrennten Salzsäure zu Salmiak vereinigt, welcher sich verflüchtigt und mit dem Ruße in den Rauchfängen verdichtet. Mit diesem Ruß werden dann gläserne Ballons bis auf wenige Zoll von der Mündung angefüllt, in einen länglichen Ofen gestellt und einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt. An dem obern Theil der Glaskugel, welche aus dem Ofen hervorragt und verhältnißmäßig von der Luft abgekühlt wird, setzt sich der Salmiak in halbrunden Broden gegen 2½ Zoll dick an. In dem letzten Jahrhundert hat man auch in Europa angefangen, Salmiak zu verfertigen, und jetzt gibt es in allen Ländern viele Salmiakfabriken. Man zieht das Ammoniak in diesen Fabriken aus Urin, oder andern thierischen Stoffen, in Schottland aber aus Steinkohlen. Unter mancherlei Handgriffen, die in jeder Fabrik anders zu seyn pflegen und geheim gehalten werden, verbin-

det man das Ammoniak mit Salzsäure; allein alle diese Verfahrungsarten gründen sich auf Tauschverwandtschaften. Man kann das durch trockne Destillation der Knochen (die vorher zu raspeln und durch Auskochen mit Wasser von Fett und der Gallerte zu befreien sind) oder das durch Destillation des gefaulten Urins gewonnene Destillat in Gefäße leiten, die Eisenvitriolauflösung enthalten, die Auflösung, wenn alles Eisenoxyd gefällt worden, mit Kochsalz versetzen, zur Trockne abrauchen und das Salzgemenge der Sublimation unterwerfen, wo beide Salze sich durch Austausch ihrer Bestandtheile zersetzen, der Salmiak sich sublimiren, das Glaubersalz aber im Rückstand verbleiben wird. Andere Verfahrungsarten sind folgende: Man löst das auf vorerwähnte Weise gewonnene Ammoniak in Wasser auf, vermischt die Auflösung mit Salzmutterlauge, welche salzsaure Bittererde enthält, so lange, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und unterwirft das trockne Salz, welches aus Salmiak und den andern in der Mutterlauge enthaltenen Salzen, die durch das kohlensaure Ammoniak nicht zerlegt worden sind, besteht, der Sublimation; oder man filtrirt die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks durch feingepulverten Gyps, wodurch das kohlensaure Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak, der Gyps aber in kohlensauren Kalk verwandelt wird, versetzt das Filtrat mit Kochsalz und unterwirft das zur Trockne verdampfte Salzgemeng in steinernen Töpfen, welche mit Deckeln versehen sind, in einem Galeerenofen der Sublimation. In Folge des Austausches der Bestandtheile beider Salze sublimirt sich Salmiak, und schwefelsaures Natrum bleibt zurück. Eine wohlfeile Bereitungsweise des Salmiaks hat Sgarzi (Rep. n. R. Nr. 8. S. 216) angegeben. Es werden 100 Th. Urin, 50 Th. Blut, 30 Th. Gyps und 20 Th. Kochsalz in kalter Jahreszeit Einen, in warmer einen halben Monat unter täglichem Umrühren in thönernem Gefäße der Fäulniß überlassen, deren vollkommenes Eintreten sich durch Gestank und Blasenentwicklung kund giebt. Man bringt hierauf die Flüssigkeit in einen zu ⅔ mit gerein. und gepulv. Kohle angefüllten und mit einem dichten Filter bedeckten Zuber. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Kupfer- verzinnten Kessel bis zur Trockne abgeraucht, und die dabei erhaltene krystall. Masse, welche aus unzersetztem Gyps und Kochsalz, aus neugebildetem Ammoniak Subcarbonat, Sulphat und Hydrochlorat, milchsaurem Natr. und Ammoniak, und Blutserum, ferner aus Sodium- und Kaliumchlorür, Kali- und Natrum-Phosphat und Sulphat, so wie auch aus harns. Ammon. und Natr., und phosphors. Ammoniak besteht, sublimirt, wobei sich, außer dem schon gebildeten Salmiak, die übrigen Ammoniaksalze auch zu solchen zersetzen und sublimiren. Ist das Sublimat nicht hinlänglich rein, so kann man es neuerdings in hinreichender Menge Wasser auflösen, und wieder mit Gyps und Kreide behandeln. Der Salmiak wird auch in einigen Fabriken durch Krystallisation dargestellt, indem man das mit Kochsalz vermengte schwefelsaure Ammoniak in Wasser auflöst und die Auflösung zum Krystallisiren verdampft, wo dann zuerst der Salmiak, und zuletzt das Glaubersalz anschießt. Dieser krystallisirte Salmiak kommt in Gestalt von Zuckerhüten als eine weiße

lockere Masse vor, welche Form ihm dadurch gegeben wird, daß man den in zarten Flocken krystallisirten Salmiak mit einem Löffel aus den Gefäßen herausnimmt und in konische, aus Thon bereitete, glasurte, mit den Spitzen nach unten gekehrte Formen eindrückt, deren enge Mündung an der Spitze mit einem Zapfen verstopft ist, diesen nach einiger Zeit öffnet, damit die noch anhängende Mutterlauge ablaufen kann, und ihn dann in den Formen austrocknen läßt. Er führt den Namen Braunschweiger Salmiak, enthält aber gewöhnlich Chlorcalcium, aus dem Kochsalz abstammend, dann auch Glaubersalz, welches ihm durch Krystallisation nicht vollständig entzogen werden kann, und wird an der Luft feucht.

Der sublimirte Salmiak kommt meistens in hohlen, durchscheinenden, weißen Scheiben vor, von dichtem, faserigem Gefüge, die in der Mitte ein Loch haben. Man unterscheidet 2 Arten desselben, den grauen oder schwärzlichen und den weißen. Von ersterer Beschaffenheit ist der egyptische, welcher noch ölige und kohlige Theile enthält, auch auf der äußeren Seite mit einem schwarzen Überzuge bedeckt ist, welche schwarze Außenseite auch wohl zuweilen dem in Europa fabricirten Salmiak künstlich gegeben wird, dadurch, daß man bei seiner Sublimation etwas Ruß zusetzt. Die 2te Sorte, den weißen Salmiak, liefern die meisten europäischen Fabriken, welcher öfters ganz rein ist und keiner weitern Reinigung zum Arzneigebrauch bedarf. Den schwärzlichen Salmiak wendet man vorzugsweise beim Verzinnen und Reinigen der Metalle an, zu welchem Zweck die Gegenwart der öligen und kohlehaltigen Theile vortheilhaft wirkt, indem dadurch die Oxydation der Metalle verhindert wird. Der sublimirte Salmiak besitzt eine gewisse Elastizität, so daß er nicht leicht zu pulvern ist, unter dem Hammer aber nachgibt und sich etwas plätten läßt. Der Salmiak hat einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack, der mit Empfindung von Kälte begleitet ist. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser, auch in Alkohol auf, von welchem letztern eine Unze 15, in der Siedhitze 34 Gran aufnimmt. Bei seiner Auflösung in Wasser entsteht eine bedeutende Kälte. An der Luft erleidet er keine Veränderung, nur in sehr feuchter Luft wird er etwas feucht. Im Feuer verflüchtigt er sich ohne Zersetzung; auf glühende Kohlen macht er kein Geräusch, theilt jedoch der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, steigt er als ein Sublimat in die Höhe; bei schwachem Feuer und schneller Abkühlung sublimirt er in lockerer Gestalt, den sogenannten Salmiakblumen (Flores salis ammoniaci), die dann bei verstärktem Feuer in einen Kuchen zusammenfließen, der die Form der Gefäße annimmt, in denen die Sublimation unternommen wurde. Wird dieses Salz zugleich mit Goldblättchen sublimirt, so findet sich im Halse der Retorte eine amethystfarbene, dem Purpurrothen sich nähernde Substanz, die mit Wasser eine purpurfarbene Auflösung bildet. Die feuerbeständigen Alkalien, sie mögen ätzend oder kohlensauer seyn, entbinden sowohl auf nassem als trocknem Wege aus dem Salmiak Ammoniak in Folge gegenseitiger Zersetzung. Auch die alkalischen Erden bewirken dasselbe; sind sie aber mit Kohlensäure

verbunden, so geschieht die Zerlegung nur auf trocknem Wege. Es erfolgt jedoch nach Bischoff (Schweig. Journ. LXIV. S. 71) auch auf nassem Wege eine Zersetzung des Salmiaks durch Kreide, jedoch nicht vollständig, so daß zuletzt, wenn der größte Theil des kohlens. Ammoniaks mit dem W. abdestillirt worden, doch noch Sublimationshitze gegeben werden muß. Das sogenannte englische Riechsalz ist ein Gemenge aus 1 Theil Salmiak mit 3 Th. kohlens. Kali, das in einem Gläschen mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt werden muß. Es behält auf lange Zeit den Geruch nach Ammoniak, wird auch wohl, um es wohlriechend zu machen, mit ätherischen Oleu versetzt. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure scheiden aus dem Salmiak Salzsäure ab; mit letzterer bildet es Königswasser. Auch einige metallische Oxyde zersetzen den Salmiak. Mit verschiedenen Chloriden bildet er Doppelsalze, von denen später die Rede seyn wird. Ein aus Salmiak und Cyaneisen-Ammonium bestehendes Salz wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Salmiak und Cyaneisen-Ammonium krystallisiren läßt. Dieses Salz bildet schöne wein- oder citronengelbe Krystalle, deren Auflösung durch Metallsalze gleich Blutlaugensalz gefällt wird, indem Salmiak gelöst bleibt. Der Salmiak ist übrigens eines der am längsten bekannten Salze; die Alten nannten es Ammoniaksalz, weil es in beträchtlicher Menge in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon in Afrika gefunden wurde. Der Salmiak besteht aus gleichen Atomen Ammonium und Chlor.

Wenn gleiche Volumina Chlorwasserstoffs. (Salzs.) und Ammoniakgas zusammen treten, so nimmt das Ammoniakgas den Wasserst. der Salzs. auf, verwandelt sich dadurch in Ammoniummetall, welches sich nun mit dem Chlor von der zersetzten Salzs. zu Chlorammonium verbindet. Mit Chlor selbst kann sich das Ammoniak nicht verbinden; kommt letzteres mit ersterem in Berührung, so wird das Ammoniak in Stickst. und metallartiges Ammonium zersetzt; der Stickst. bleibt gasförmig, das Ammonium aber bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniß der beiden Bestandtheile des Ammoniaks — Stickst. und Wasserstoff — wird nehmlich dahin umgeändert, daß der Gehalt an Wasserstoff also um $\frac{1}{3}$ vermehrt, Ammonium gebildet, und eben dadurch der vorher gebunden gewesene Stickst. frei wird. Leitet man Chlorg. in Ätzammoniakflüssigkeit, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, es entwickelt sich Stickgas, jedoch ohne daß etwas von der Flüssigkeit umhergeworfen wird; der Versuch ist daher gefahrlos. Die Alkalimetalle, so wie auch Zink und Eisen, entziehen in hoher Temperatur dem Salmiak das Chlor, und machen das Ammonium frei, welches aber im Augenblick seines Freiwerdens, da es nicht für sich bestehen kann, in 2 Volumtheile Ammoniakgas und 1 Volumen Wasserstoffgas zerfällt. Die Entbindung des Ammoniaks aus dem Salmiak bei Einwirkung der Basen beruht darauf, daß der Wasserstoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, sich mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser verbindet, die reduzirte Base sich nun an das Chlor begibt, das Ammoniak aber in Freiheit gesetzt wird. Rose (Pogg. Ann. XXIV. 109) betrachtet jetzt den Salmiak, zufolge der Ana-

logie zwischen dem Ammoniak und dem Phosphorwasserstoff, nicht mehr als eine Verbindung des Chlors mit Ammoniummetall, sondern vielmehr wieder, wie die ältern Chemiker, als chlorwasserstoffsaures (salzsaures) Ammoniak.

Der Salmiak wird in der Medizin sowohl innerlich, als äußerlich angewandt; bekannt ist es, daß Salmiakmixturen den silbernen Löffeln schwarze Flecken ertheilen. Wetzlar fand durch Versuche, daß sich ganz reines Silber auch ohne Kupfer in der Salmiaksolution auflöst, indem es in Chlorsilber verwandelt wird. Die Lösung ist neutral, läßt aber bei Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber fallen. In der Kälte ist bei der Auflösung des Silbers in der Salmiaksolution das Freiwerden von Ammoniak wenig bemerkbar. Bringt man aber in eine horizontale Röhre etwas Salmiak, ein Stück darüber etwas Silber, erhitzt erst letzteres bis zum Weichwerden des Glases und dann auch den Salmiak, so wird sich, indem die Salmiakdämpfe über das Silber streichen, deutlich freies Ammoniak zu erkennen geben.

Der Salmiak muß eine vollkommen weiße Farbe besitzen, trocken und völlig neutral seyn, sich ohne allen Rückstand in der Hitze verflüchtigen, sich völlig in 3 Th. Wasser auflösen, und diese Auflösung darf weder von Schwefelwasserstoff, noch von Blutlauge gefärbt oder gefällt werden. Ein mit Eisen verunreinigter Salmiak hat eine mehr oder weniger gelbliche Farbe, und seine Auflösung wird von Gallustinktur schwärzlich gefärbt. Nach Landmann (Brand. Archiv XXXVII. S. 340) kann man ihn dadurch reinigen, daß man seiner Auflösung Schwefelnatrium zusetzt und das in Folge dessen entstandene Kochsalz durch Sublimation des Salmiaks oder Krystallisation trennt. Ist der Salmiak mit schwefelsaurem Ammoniak verunreinigt, so verflüchtigt sich dieß zwar ebenfalls beim Erhitzen, allein die Auflösung eines solchen Salmiaks gibt auf zugetröpfelte Chlorbariumlösung einen unlöslichen Niederschlag. In dem sublimirten Salmiak hat man auch bisweilen Brom gefunden (B. R. XXXI. S. 454). Wird die wässerige Lösung des bromhaltigen Salmiaks mit Chlor behandelt, so entsteht eine gelbe Farbe, und mit der Auflösung geschüttelter Äther färbt sich dann mehr oder weniger braungelb. Bei dieser Prüfung vergesse man aber nicht, daß sich dabei auch das sogenannte Höllenöl bilden kann, welches so äußerst heftig detonirt, obgleich Buchner die Entstehung desselben bei dem bromhaltigen Äther nicht bemerkt hat. Der auf nassem Wege gewonnene Salmiak hinterläßt bei seiner Verflüchtigung oft 10 PC. an Kochsalz und Glaubersalz, oft auch andere Beimengungen. Landerer fand einen solchen Salmiak auch mit Chlorbaryum verunreinigt. Sollte auch Kupfer oder Blei darin vorkommen, so wird Ammoniak ersteres durch die blaue Farbe, die es dann erhalten würde, anzeigen, und letzteres durch Schwefelwasserstoffsäure, welche den Rückstand schwarz färbt, zu entdecken seyn. Ein vor mehreren Jahren unter dem Namen Bamberger Salmiak in den Handel gebrachter Salmiak war nichts anders, als ein Pfannenstein von irgend einer Saline. Er bestand nach Trommsdorffs Untersuchung (d. Jour. der Ph. XX. St. 1. S. 88) aus Kochsalz, Glaubersalz, Gyps und kohlens. Kalk.

Der rohe Salmiak wird zum Arzneigebrauch durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt, welches nicht allein in der Absicht geschieht, die etwanigen Beimengungen abzuscheiden, sondern auch deßwegen, weil der Salmiak in klein krystallinischer Form sich viel bequemer zerreiben läßt, als der sublimirte. Man bringt zu diesem Zweck in einer Porcellanschale destillirtes Wasser zum Sieden und trägt in dasselbe zerstoßenen sublimirten Salmiak so lange, als noch etwas aufgelöst wird. Die Auflösung ist dann noch kochend heiß in eine Porcellanschale zu filtriren und an einem kühlen Ort der Krystallisat. zu überlassen. Nach 24 Stunden gießt man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, erhitzt dieselbe wieder bis zum Kochen, löst in ihr abermals so viel Salmiak auf, als sie aufzunehmen vermag, und verfährt mit der Auflösung wieder, wie vorher. Sämmtlich erhaltene Krystalle des Salmiaks werden auf Fließpapier an warmer Luft gut getrocknet und als Ammoniacum muriaticum depuratum aufbewahrt. Die von der letzten Krystallisation zurückbleibende Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und das trockne Salz als unreiner Salmiak zur Bereitung der Ätzammoniakflüssigkeit benutzt (Döbereiner).

Bei der Krystallisation des Salmiaks ereignet sich nicht selten der Fall, daß die Krystalle desselben sich sehr leicht bei einigermaßen gefülltem Gefäße über den Rand desselben heben und ablagern, mit Mutterlauge sich vereinigen und öfters zum Theil schmutzig ausfallen. Man umgeht diesen Übelstand, sobald man nicht auf die ganz regelmäßige Gestalt der Krystalle sehen will, durch folgendes Verfahren, wobei ein reines, trocknes, blendendweißes Ammon. muriat. dep. gewonnen wird, das sich mit der größten Leichtigkeit ganz fein zerreiben läßt: Eine beliebige Menge Salmiak wird in einem trocknen eisernen Mörser zerstossen und in einem zinnernen Gefäße mit der 1½fachen Menge reinen Wassers übergossen und über Feuer aufgelöst; hierauf wird die Flüssigkeit so weit abgeraucht, bis sich eine leichte Salzkruste über der Oberfläche derselben zeigt. Ist dieß eingetreten, so seihet man dieselbe durch ein angefeuchtetes leinenes Colatorium, welches über eine saubere Abrauchschale gespannt ist, und sucht durch Rühren in der Flüssigkeit das Ansammeln von Krystallen auf dem Seihetuche so sehr, als möglich, zu verhindern. Was aber doch auf dem Colatorium an Krystallen zurückbleibt, ist in den Kessel zurückzugeben, das Durchgeseihte hingegen wird mit seinem Gefäß in eine mit kaltem Wasser, Schnee oder Eis passend angefüllte Wanne vorsichtig gesetzt. Die Abrauchschale muß, damit sie nicht zerspringe, von Porcellan oder Berliner Gesundheitsgeschirr seyn (ein zinnerner Kessel dürfte wohl auch anwendbar seyn). Die Flüssigkeit, welche zu krystallisiren beginnt, wird nun mit einem hölzernen Spatel fortwährend gerührt, bis die Temp. merklich gesunken, und der größte Th. des Salmiaks herauskrystallisirt ist. Jetzt werden Flüssigkeit und Krystalle auf ein zweites angefeuchtetes leinenes Colatorium gebracht, durch Pressen zwischen den Händen das Flüssige möglichst von den Krystallen gesondert und letztere zur völligen Abtrocknung in eine Schüssel gethan. Die Flüssigkeit kommt nun wieder in den Kessel zurück zu dem dort vorhande-

nen Salmiak, zu welchem man nach Belieben wieder eine neue Quantität rohen Salmiak zusetzen kann. So verfährt man öfters und kann in kurzer Zeit eine bedeutende Menge reinen Salmiak darstellen. Was endlich in der Mutterlauge zurückbleibt, die gewöhnlich aus 3 Th. Wasser und 1 Th. Salmiak besteht, ist zur Bereitung der Ätzammoniakflüssigkeit anwendbar. Öfters ist aber die Lauge so mit öligen empyreumatischen Theilen verunreinigt, daß sie ohne vorherige Behandlung mit Kohlenpulver nicht benutzt werden kann. Während des Trocknens des so gereinigten Salmiaks muß man die entstehenden Klumpen der Krystalle mittelst eines Pistills verkleinern, was schneller zum Ziel führt (Jonas Central. Bl. 1835. S. 704). Der Salmiak löst zwar beim Kochen in zinnernen Gefäßen Zinn auf; allein wenn die Auflösung krystallisirt, so bleibt das aufgelöste Zinn in der Mutterlauge zurück.

Baryta muriatica. Murias barytae. Chloretum Barii. Terra ponderosa salita. Salzsaure Baryterde. Salzsaure Schwererde. Chlorbaryum.

Es gibt mehrere Methoden, das Chlorbaryum zu bereiten; sie bestehen darin, daß man entweder kohlens. Baryterde in Salzs. auflöst, oder Schwefelbaryum durch Salzs. zersetzt, oder daß man schwefelsaure Baryterde mit Chlorcalcium in glühenden Fluß bringt, wo mittelst doppelter Verwandtschaft beide Salze ihre Bestandtheile austauschen, so daß Chlorbaryum und Gyps entsteht.

Da die kohlensaure Baryterde nicht sehr häufig vorkommt, so bereitet man sich dieses Salz dadurch, daß man 1 Theil höchst fein gepulverten Schwerspath mit 3 Theilen kohlensaurem Kali in einem Schmelztiegel einem so starken Feuer aussetzt, daß die ganze Masse in dünnen gleichförmigen Fluß kommt. Die fließenden Salze werden in einen eisernen Mörser ausgegossen, gepulvert und so oft mit Wasser ausgekocht, bis dieses geschmacklos abläuft. Der Rückstand ist kohlensaure Baryterde, mit noch unzersetztem Schwerspath vermengt. Auf nassem Wege erfolgt die Zersetzung ebenfalls, aber auch nicht vollständig, wenn man feingepulverten Schwerspath mit einer Auflösung von 3 Theilen kohlens. Kali unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel eine Stunde lang unter Ersetzung des verdunsteten Wassers kocht (nach Kölreuther wird der durch Niederschlagen aus einem Barytsalz mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz erhaltene, sehr fein zertheilte schwefelsaure Baryt durch Kochen mit kohlens. Kalilösung in Breiform unter öfterem Erneuern des verdunsteten Wassers vollständig in kohlens. Baryt verwandelt). Die sorgfältig mit Wasser von allen anhängenden Salztheilen befreite kohlensaure Baryterde wird nun mit 6 Theilen dest. Wasser in einem gläsernen Gefäß übergossen, und ihr so lange in kleinen Portionen reine Salzsäure zugesetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Die Auflösung ist nun von dem unzersetzten Schwerspath durch ein Filter abzuscheiden, bis zur Trockne zu verdunsten (welches, wenn die Salzsäure nicht in Ueberschuß vorhanden ist, ohne

Nachtheil in einem eisernen Kessel geschehen kann), die trockne Salzmasse ½ Stunde lang in einem unbedeckten Schmelztiegel zu glühen, dann in destillirtem Wasser aufzulösen, die Auflösung zu filtriren und zur Krystallisation zu befördern. Nach 24 Stunden wird sich eine bedeutende Menge Chlorbaryum in Tafeln mit abgestumpften Ecken krystallisirt ausgeschieden haben, von welchen man die Lauge abgießt, dieselbe aufs neue bis zur Erscheinung einer Salzhaut verdunstet und wieder krystallisiren läßt. Auf diese Weise kann die Flüssigkeit so lange behandelt werden, bis sich alles Chlorbaryum ausgeschieden hat. Bei den letzten Krystallisationen zeigen sich nadelförmige oder spießige Krystalle, welche salzsaure Strontianerde sind, da der Schwerspath fast immer etwas schwefelsaure Strontianerde mit sich führt, die nicht zu den ersten Krystallisationen des reinen Chlorbaryums gebracht werden dürfen. Die sämmtlichen Krystalle des Chlorbaryums sind mit etwas kaltem dest. Wasser abzuspühlen, auf Fließpapier zu trocknen und in einem Glase aufzubewahren.

Der Schwerspath bricht oft mit Arsenik, Blei und Kupfer; ein Eisengehalt findet sich mehrentheils in seiner Mischung. Man muß daher zur Bereitung des Chlorbaryums nur ganz weiße Stücke auslesen, die gefärbten aber möglichst beseitigen; auch ist es zweckmäßig, den Schwerspath vorher mit Salzsäure zu kochen, um ihm den Eisengehalt zu entziehen. Da aber doch geringe Antheile der genannten Metalle mit in das Chlorbaryum übergehen können, so ist das Schmelzen des trocknen Salzes niemals zu unterlassen. Die eigentlichen Chlormetalle lassen in der Glühhitze entweder das Chlor ganz, oder theilweise fahren, wodurch sie in beiden Fällen einen in Wasser unauflöslichen Rückstand geben, oder sie verflüchtigen sich ohne Zersetzung; das Chlorbaryum aber bleibt in der Glühhitze unverändert. Wird dann das geschmolzene Salz in kochendem Wasser aufgelöst, so krystallisirt reines Chlorbaryum beim Erkalten der Auflösung. Mit entstandener Chlorstrontium geht freilich in die Auflösung über, krystallisirt aber, da er leichter auflöslich ist, als das Chlorbaryum, erst zuletzt in nadelförmigen Krystallen, die leicht zu unterscheiden sind. Der Eisengehalt des Chlorbaryums läßt sich auch dadurch entfernen, daß man der Auflösung des Salzes so lange Ätzammoniakflüssigkeit zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, sie von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirt und zur Krystallisation befördert. Westrumb kocht, um den Chlorstrontium zu entfernen, das geschmolzene Chlorbaryum in einer Retorte mit Vorlage mit der 12fachen Menge Alkohol stark aus, filtrirt den Alkohol noch heiß von der rückständigen Salzmasse ab, löst dann dieselbe in einer hinreichenden Menge dest. Wasser auf, kocht die Auflösung mit etwas kohlens. Baryterde oder Ätzbaryt, wodurch die vorhandenen Kalk- und Strontiansalze, so wie metallische Beimischungen ausgefällt werden, filtrirt und verdampft die Auflösung zum Krystallisationspunkt. Will man sich des Schwefelbaryums zur Darstellung des Chlorbaryums bedienen, so bereite man ersteres nach der beim Artikel Baryt gegebenen Vorschrift durch Glühen eines Gemenges aus 5 Th. Schwerspath, 1 Theil Kohle und 1 Theil Colophonium, oder nach Vorschrift der Pr. Pharmac. durch Glühen eines Gemenges aus 1 Pfund Schwer-

spath, 1½ Unzen Kohlenpulver und 3 Unzen Colophonium. Die Hitze muß bis zum anfangenden Weißglühen gehen, welcher Hitzgrad am leichtesten dadurch hervorgebracht werden kann, daß man auf den Windofen, wenn derselbe ganz mit Kohlen angefüllt ist, eine mit einer hohen Zugröhre versehene Kuppel setzt. Die geglühte Masse, welche Schwefelbaryum ist, übergieße man, nachdem sie vorher zerrieben worden, in einem Glasgefäße mit der 3—4fachen Menge kochenden destill. Wassers und setze zu der flüssigen Masse unter beständigem Umrühren mäßig verdünnte Salzsäure, so lange als noch ein Aufbrausen entsteht und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Die Flüssigkeit enthält jetzt Chlorbaryum aufgelöst, indem Schwefelbaryum und Salzsäure sich gegenseitig zersetzen; der Schwefel verbindet sich nehmlich mit dem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und das Baryum verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorbaryum. Man trenne hierauf die Flüssigkeit von den unzerstörten kohligen Theilen und der unzersetzten schwefelsauren Baryterde durch ein Filter, wasche den Rückstand einigemale mit heißem dest. Wasser aus, gieße die gesammte filtrirte Flüssigkeit zusammen und setze ihr zur Abscheidung des gewöhnlich vorhandenen Chloreisens so lange Ätzammoniakflüssigkeit zu, als ein Niederschlag entsteht. Das Ammoniak wirkt im kohlensäurefreien Zustande nicht zerlegend auf das Chlorbaryum, fällt aber das Chloreisen als Eisenoxyd, indem das Chlor eine größere Verwandtschaft zum Ammonium besitzt, als zum Eisen. Damit dieser Erfolg aber eintreten kann, muß etwas Wasser zerlegt werden, dessen Wasserstoff das Ammoniak in Ammonium, und dessen Sauerstoff das Eisen in Eisenoxyd verwandelt. Hat man die Salzsäure nicht im Übermaße zu dem Schwefelbaryum gegossen, so wird wenig oder gar kein Chloreisen gebildet worden seyn. Die Flüssigkeit, welche keine andere metallische Beimischungen mehr enthalten kann, da etwa vorhandenes Kupfer, Blei, Arsenik durch das früher in der Flüssigkeit entwickelte Schwefelwasserstoffgas schon vorher als Schwefelmetalle ausgeschieden werden mußten, wird nun nach nochmaligem Filtriren in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkt verdunstet und an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird dann noch öfters und so lange verdunstet und zur Krystallisation befördert, als noch reines Chlorbaryum anschießt. Zuletzt krystallisirt Chlorstrontium, das durch Schütteln mit Alkohol oder nach Westrumbs Methode von dem Chlorbaryum getrennt werden kann.

Behandelt man die mit Zusatz von Glauber- oder Kochsalz geglühte Masse (das Schwefelbaryum) nach dem Erkalten in einem mit nasser Blase verschlossenen Glaskolben mit 12 Theilen kochendem Wasser einige Stunden lang, filtrirt die erhaltene Auflösung von dem Rückstand ab, zieht letzteren nochmals mit Wasser aus, filtrirt und schlägt aus den zusammengegossenen Flüssigkeiten mittelst kohlensaurer Natrumauflösung die Baryterde nieder, so wird kohlensaure Baryterde gefällt, die dann in Salzsäure aufgelöst werden kann, wodurch man einer Verunreinigung des Chlorbaryums mit dem Natriumsalze (das sich übrigens auch leicht durch Krystallisation abscheiden läßt)

am besten vorbeugt. Nur muß dann das erhaltene Chlorbaryum zur Zerstörung der etwa vorhandenen Chlormetalle einige Zeit im glühenden Fluß erhalten werden.

Um das Chlorbaryum durch Schmelzen der schwefelsauren Baryterde mit Chlorcalcium darzustellen, verfahre man folgendermaßen: 2 Theile geschlämmter Schwerspath und 1 Theil geschmolzenes (wasserleeres) Chlorcalcium werden genau vermengt und in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel bei Rothglühhitze eine Stunde oder überhaupt so lange geschmolzen, bis eine Probe, an einen feuchten Ort gelegt, nicht mehr feucht wird. Die geschmolzene Masse wird hierauf in einem eisernen Mörser zerstoßen und in 6 bis 8 Theile kochendes dest. Wasser eingetragen, einigemale unter Umrühren damit aufgekocht, und das Ganze, sobald sich die unaufgelösten Theile größtentheils gesenkt haben, so schnell, wie möglich, auf ein genäßtes dichtes leinenes Colatorium gebracht. Um alles Chlorbaryum aufzulösen, ist der Rückstand auf dem Colatorium noch mit 2 Theilen kochendem Wasser zu übergießen, dann sämmtliche Flüssigkeit zu filtriren und durch Abdampfen auf die oben angezeigte Art zur Krystallisation zu befördern. Ist die Temperatur etwa nur 5—8 Grade über dem Gefrierpunkt, so schießt alles Chlorbaryum auf einmal an, so daß die übrige Lauge kaum noch eine Spur davon aufgelöst enthält; außerdem muß man sie aber nach der Krystallisation nochmals verdunsten. Die Mutterlauge enthält unzersetztes Chlorcalcium, mit welchem auch die Krystalle des Chlorbaryums verunreinigt sind. Man reinigt sie durch nochmaliges Umkrystallisiren oder durch Schütteln mit starkem Alkohol, der sowohl das Chlorcalcium, als auch das Chlorstrontium auflöst, und trocknet nachher die Krystalle auf Fließpapier. Enthalten dieselben metallische Beimischungen, so muß man sie zur Zerstörung derselben glühen und dann aufs neue krystallisiren.

Chlorcalcium und schwefelsaure Baryterde tauschen in der Glühhitze ihre Bestandtheile gegenseitig so aus, daß Chlorbaryum und schwefelsaure Kalkerde entstehen. So wie das Gemenge aber längere Zeit mit Wasser in Berührung kommt und dadurch die schwefelsaure Kalkerde Krystallwasser anzieht, zerlegen sich beide Salze wieder in Schwerspath und Chlorcalcium, daher die Trennung des bereits im Wasser gelösten Chlorbaryums von der unaufgelösten schwefelsauren Kalkerde möglichst schnell geschehen muß. Duflos hat vorgeschlagen, 4 Th. Schwerspath, 3 Th. Chlorcalcium, ½ Th. Eisenfeile und eben so viel Kohle innig gemengt bis zum ruhigen Fluß der Masse zu glühen, wodurch der beim Glühen gebildete schwefels. Kalk zu Schwefelcalcium, die Kohle in Kohlens., und diese durch das Eisen in Kohlenoxydgas verwandelt wird; das oxydirte Eisen tritt nun mit dem Schwefelcalcium in Zersetzung, und indem beide ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, entsteht Kalkerde und Schwefelcalcium; erstere löst sich zum Theil mit dem Chlorbaryum in Wasser auf, und letzteres bleibt mit der übrigen Kalkerde ungelöst zurück.

Das Chlorbaryum schießt durch ruhiges Verdunsten und langsames Abkühlen einer gesättigten heißen Auflös. in schönen, eisklaren, länglich-tafelförmigen Krystallen an, beim schnellen Verdunsten und Erkalten aber in weißen

Blättern oder kleinen schuppigen Krystallen. Sein sp. G. ist 2,825. Es hat einen unangenehm bittern und scharf salzigen Geschmack, wirkt eckelerregend und giftig. An der Luft zerfällt es nicht, zieht auch keine Feuchtigkeit daraus an. Bei gewöhnlicher Temp. lösen 100 Th. Wasser 48,5 Th. von dem krystallisirten Salze auf, beim Kochpunkt der gesättigten Auflös., der auf 84,4 R. fällt, 78 Th. In mit Salzsäure vermischtem Wasser ist es weniger auflöslich, und in concentrirter Salzsäure unauflöslich und kann deshalb durch diese Säure in bedeutender Menge aus seiner Auflösung in Wasser niedergeschlagen werden. In gewöhnlichem Alkohol ist es nur schwer und in absolutem Alkohol fast gar nicht auflöslich. Kaustische Baryterde geräth in Salzsäuregas ins Glühen und scheint zu brennen, es entsteht, indem Chlor und Baryum in Verbindung treten, aus dem Sauerstoff der Erde und dem Wasserstoff der Säure Wasser, das an der innern Seite des Glasgefäßes, worin der Versuch geschieht, sich condensirt. Ätzbaryt, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbaryum unter Ausscheidung eines halben Maßes Sauerstoffgas. Das Chlorbaryum besteht aus 56,21 Baryum, 29,03 Chlor und 14,76 Wasser und ist also aus 1 Atom Baryum und 1 Doppelatom Chlor zusammengesetzt; im krystallisirten Zustande enthält es noch 2 Atome Wasser. Im Feuer läßt es sein Krystallwasser unter Knistern fahren; bei einer bis zum Glühen erhöhten Temperatur kommt es in Fluß, ohne dabei eine Zersetzung zu erfahren. Nur in der stärksten Weißglühhitze scheint es eine theilweise Zersetzung zu erleiden, und sich dabei etwas Salzsäure zu entbinden. Durch Schwefel soll es nach Vogel in der Glühhitze zum Theil in Schwefelbaryum verwandelt werden. Weder das reine Kali, noch das Natrum, noch das Kalkwasser zersetzen die Chlorbaryumauflösung; vielmehr zersetzt das Barytwasser die übrigen Chlormetalllösungen.

Das Chlorbaryum ist nebst dem salpetersauren und essigs. Baryt das empfindlichste Reagens auf Schwefels., $\frac{1}{128000}$ derselben wird noch in einer Flüssigkeit durch die Chlorbaryumlösung nach einigen Minuten durch eine sehr leichte Trübung angezeigt. Alle auflöslichen schwefelsauren Salze zerlegen daher dieses Salz, und dieß geschieht auch durch die Auflösungen der kohlensauren, phosphorsauren und bernsteinsauren Salze.

Ein reines Chlorbaryum muß die hier angeführten Eigenschaften besitzen; seine Auflösung in dest. Wasser darf weder von Schwefelwasserstoffgas oder von Blutlaugensalz, noch von Ätzammoniak getrübt werden, und wenn durch überschüßig zugesetzte Schwefels. alle Erde als Schwerspath ausgefällt worden, so darf die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Eine gelbe Farbe der Krystalle deutet auf Eisengehalt, der in der Auflösung des Salzes durch Gallustinctur oder Blutlauge angezeigt wird. Kupfer ertheilt der Auflösung eine blaue Farbe und dieses wird, so wie etwa vorhandenes Blei, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Arsenik würde durch dieses Reagens gelb niedergeschlagen werden, wenn man vorher der Auflösung etwas Weinsteins. zusetzte. Geringe Antheile von Braunstein lassen sich daran erkennen, daß der aus der

Auflösung des Salzes durch Ätzlauge gefällte Präcipitat an der Luft eine bräunliche Farbe annimmt. Werden die Krystalle des Chlorbaryums an der Luft feucht, so sind sie mit Chlorcalcium verunreinigt. Chlorstrontium wird sich in dem mit dem Chlorbaryum geschüttelten Alkohol auflösen und diesem die Eigenschaft ertheilen, mit rother Flamme zu brennen. Kochsalz läßt sich an der würfligen Form der Krystalle erkennen und bleibt in der Auflösung zurück, wenn durch Schwefelsäure die Baryterde gefällt worden ist. Buchner (Rep. XLI. S. 402) fand einen käuflichen salzs. Baryt (Chlorbaryum) mit blaus. Baryt, salzs. Mangan und einem Bleipräparat verunreinigt.

Calcaria muriatica. Murias Calcariae. Chloretum Calcii. Sal ammoniacum fixum. Salzsaure Kalkerde. Chlorcalcium. Fixer Salmiak.

Das Chlorcalcium findet sich im Meerwasser, so wie in verschiedenen Mineralwassern und den meisten Salzsoolen; auch hat man es im Magensaft der Hunde angetroffen. Als Nebenprodukt wird es bei Bereitung des ätzenden und kohlensauren Ammoniaks gewonnen. Zum medizinischen Gebrauch muß es aus seinen Bestandtheilen direct zusammengesetzt werden.

Man löse weißen Kalkspath oder gut ausgekochte und gereinigte Austerschalen in reiner gewöhnlicher Salzsäure auf, filtrire die Auflösung und stelle sie alsdann noch mit dem 4ten Theil des aufgelösten Kalkspaths oder der Austerschalen in Digestion, um die etwa zufällig mit aufgelöste Thonerde und das Eisenoxyd abzusondern, welche Ausscheidung dann vollständig erfolgt ist, wenn die mit Wasser verdünnte Auflösung bei der Prüfung mit Gallustinktur nicht mehr schwarzbraun gefärbt, so wie durch Ätzammoniak nicht ferner mehr getrübt wird. Dann filtrire man die Flüssigkeit und bringe sie in einer im warmen Sande stehenden Porzellanschale bis zur Trockenheit. Das trockne Salz ist, während es noch heiß ist, in eine trockne Glasflasche mit enger Mündung zu schütten und in derselben luftdicht verschlossen aufzubewahren. Vollkommen chemisch rein kann das Chlorcalcium nur dann erhalten werden, wenn man es in gewöhnlichem rectifizirtem Alkohol auflöst, die Auflösung filtrirt und abermals zur Trockne verdampft. Wenn reine kohlensaure Kalkerde mit Salzsäure gesättigt wird, so verläßt der Sauerstoff und die Kohlens. die Kalkerde, erstere sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser verbindend, letztere aber gasförmig entweichend, worauf Chlor und Calcium sich mit einander zu Chlorcalcium verbinden, das in dem Wasser aufgelöst bleibt und aus dieser Auflösung durch Verdunsten des Wassers in fester Form dargestellt wird.

Der Rückstand bei Bereitung des Ätzammoniaks kann auf Chlorcalcium benutzt werden, welches zwar, auf diese Weise bereitet, nicht in so reinem Zustande erhalten wird, daß es zum innerlichen Gebrauch tauglich ist, aber als Entwässerungsmittel der geistigen und ätherischen Flüssigkeiten recht gut gebraucht werden kann. Dieser Rückstand, welcher aus einer Verbindung von

Chlorcalcium, Kalkerde und Wasser besteht, wird mit Wasser übergossen und entweder mit Salzsäure gesättigt, oder einige Zeit der Luft ausgesetzt, damit der überschüssige Kalk sich in kohlensauren Kalk verwandle; hierauf wird die Auflösung filtrirt, und zur Trockne verdampft. In diesem Zustande enthält das Chlorcalcium noch einen Antheil Wasser mit sich verbunden, welchen es aber, in einem Schmelztiegel oder eisernen Geschirr bis zum feurigen Fluß erhitzt, fahren läßt und, in einen eisernen Mörser ausgegossen, zu einer durchscheinenden harten Masse von strahlig krystallinischem Gefüge erstarrt, die schnell zerstoßen und sogleich in luftdicht verschlossenen erwärmten Gläsern (da sie schnell Feuchtigkeit anzieht) an einem trocknen Ort aufbewahrt werden muß. Das bloß bis zur Trockne abgedampfte, zum innern Gebrauch bestimmte Chlorcalcium erscheint als ein weißes, an der Luft schnell zerfließendes, in Wasser und Alkohol leicht auflösliches Pulver, das aber in der Rothglühhitze anfangs schäumend schmilzt und beim fortwährenden Erhitzen sein Wasser ganz fahren läßt. Das Chlorcalcium krystallisirt nur schwierig. Wird die Auflösung desselben bis zur Syrupsdicke concentrirt, so schießt es, vorzüglich an einem kalten und trocknen Tag, in ansehnlichen säulenförmigen, vierseitigen gestreiften Krystallen an oder erstarrt auch bloß zu einer verworrenen krystallinischen Masse. Die Krystalle ziehen ebenfalls begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließen zum Theil schon bei gelinder Wärme in ihrem eigenen Krystallisationswasser. Sie bestehen aus 1 At. Chlorcalcium und 6 At. Wasser und bringen, mit Eis oder Schnee gemengt, einen sehr hohen Kältegrad hervor, auch das in Pulverform gebrachte Chlorcalcium, welches bereits seinen Antheil Krystallwasser aufgenommen hat (in welchem Zustande es erhalten wird, wenn man das flüssige Chlorcalcium so lange erhitzt, bis es in eine weiße trockne aufgeschwollene Masse verwandelt worden ist, die man dann ganz fein pulvert und durch ein Flohrsieb schlägt, wobei das Salz sein durch die Hitze ausgetriebenes Krystallwasser wieder aufnimmt), erzeugt, mit $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ oder höchstens gleichen Theilen kalten Wassers übergossen, ebenfalls eine starke Kälte; wogegen aber das geschmolzene Chlorcalcium, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, Krystallwasser aufnimmt und Wärme erzeugt. Die Auflösung des Chlorcalciums schmeckt scharfsalzig und bitter. Sowohl das in Pulverform dargestellte, als auch das geschmolzene Chlorcalcium ist in Wasser und Alkohol fast in allen Verhältnissen auflöslich; letztere Auflösung brennt, wenn sie angezündet wird, mit einer schönen gelbrothen Flamme. Es ist feuerbeständig, soll aber doch in sehr starker Weißglühhitze etwas Chlor verlieren. Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf und zerfällt zu Pulver. Bringt man das so gesättigte Chlorcalcium in Chlorgas, so entzündet es sich, und es wird Salzsäure, Stickgas und Salmiak gebildet. Die feuerbeständigen Alkalien, die Baryt- und Strontianerde, entziehen diesem Salze die Säure; kohlensaure Alkalien fällen daraus die Kalkerde im kohlens. Zustande. Bringt man eine gesättigte Auflösung des Chlorcalciums mit einer ebenfalls gesättigten Auflösung des kohlensauren Kalis zusammen, so entsteht, indem die neuentstandenen Salze (Chlorkalium und kohlens. Kalkerde) das Wasser plötzlich

einsaugen, eine gallertartige Gerinnung und bald darauf eine feste Masse, welche Erscheinung man früher als ein chemisches Wunderwerk anstaunte.

Das Chlorcalcium besteht im wasserleeren Zustande aus 36,65 Calcium und 63,85 Chlor, ist folglich aus gleichen Atomen Chlor und Calcium zusammengesetzt. Wird Chlorcalcium mit Kalkhydrat und Wasser gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und langsam erkaltet, so krystallisirt darin ein Salz in langen, schmalen, platten und dünnen Krystallen, welches aus 1 At. Chlorcalcium, 3 At. Kalkerde und 15 At. Wasser besteht, demnach als ein dreifach basisches Chlorcalcium angesehen werden muß. Diese Krystalle besitzen einen stark alkalischen Geschmack, reagiren, wie Kalkerde, und werden sowohl durch Wasser, als durch Alkohol zerlegt, indem sich Chlorcalcium mit Hinterlassung von Kalkhydrat auflöst. Wird dieses Salz geschmolzen, so entsteht eine Masse, die, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt worden, beim Reiben im Dunkeln leuchtet und Hombergs Phosphor genannt wurde. Homberg bemerkte diese Eigenschaft zuerst, als er den unausgelaugten geschmolzenen Rückstand von mit Kalk entmischtem Salmiak im Dunkeln zerstieß. Wenn mit der geschmolzenen Masse eiserne oder kupferne Stäbe überzogen werden, so verbreiten diese, wenn man sie mit einem Eisen stark ritzt, im Dunkeln einen phosphorischen Schein.

Das reine Chlorcalcium muß völlig weiß seyn, sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen, beim Erhitzen kein Ammoniakgas ausgeben, die gefärbten Papiere nicht verändern und weder von Ätzammoniakflüssigkeit, noch von Schwefelwasserstoff getrübt oder gefällt werden. Ein Eisengehalt, den sowohl Ammoniak durch einen gelbrothen, als Blutlauge durch einen blauen Niederschlag anzeigt, läßt sich durch Kochen mit Kalk und Kohlenpulver beseitigen. Kupferoxyd, welches gewöhnlich in dem durchs Auslaugen des Rückstandes bei Bereitung der Ätzammoniakflüssigkeit bereiteten Chlorcalcium enthalten ist, läßt sich durch Cyaneisenkalium, welches in der Auflösung des Salzes einen braunrothen Niederschlag erzeugt und durch eine in die Auflösung gestellte blanke Messerklinge, die mit einer Kupferhaut bedeckt wird, nachweisen.

Das Chlorcalcium wird häufig zur Entwässerung des Äthers und Alkohols, so wie zum Austrocknen feuchter Gasarten und auch als Reagens auf Sauerkleesäure angewendet.

Fritsche (Poggend. Ann. XXVIII. 121) hat zwei Doppelsalze beschrieben, welche das Chlorcalcium einerseits mit sauerkleesaurem, andrerseits mit essigsaurem Kalk bildet. Das aus Chlorcalcium und sauerkleesaurem Kalk bestehende Salz krystallisirt aus der Auflösung des sauerkleesauren Kalks in mäßiger concentrirter Salzsäure heraus, und wird durch Wasser, welches Chlorcalcium auszieht und sauerkleesaurer Kalk abscheidet, zersetzt. Das andere aus Chlorcalcium und essigsaurer Kalkerde bestehende Salz bildet sich, wenn man gleiche Portionen beider Salze zusammen in Wasser auflöst und die Auflösung verdunstet, wobei das Doppelsalz in großen Krystallen anschießt. Es ist in der Luft unveränderlich und leicht in Wasser auflöslich.

Chlormagnesium, salzsaure Bitter- oder Talkerde kommt in mehreren Mineralwässern und Salzsoolen, so wie im Meerwasser häufig vor; künstlich entsteht dasselbe, wenn man kohlensaure Bittererde in Salzsäure auflöst und die Auflösung zur erforderlichen Konsistenz verdunstet, wo es in kleinen nadelförmigen Krystallen anschießt. Wird die Auflösung des Salzes zur Trockne verdunstet, so entsteht eine gummiähnliche Masse. Das krystallisirte Chlormagnesium ist sehr leicht auflöslich in Wasser, zerfließt schon an der Luft und gießt man in die gesättigte Auflösung schnell heißes Wasser, so wird eine schwammige Masse gebildet, die in Salzsäure etwas schwierig auflöslich ist. Fünf Theile Alkohol lösen einen Theil des Salzes auf. In hoher Temperatur zerfällt dasselbe in Salzsäure und Bittererde. Der Geschmack des Salzes ist sehr bitter, dem Bittersalz ähnlich; es ist noch nicht als Arzneimittel angewendet worden. Wasserfreies Chlormagnesium entsteht, wenn über glühende Bittererde Chlorgas geleitet wird, wo sich Sauerstoffgas entbindet, oder wenn man das aus Chlormagnesium und Chlorammonium gebildete Doppelsalz so lange glüht, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entstehen, und der Rückstand ruhig fließt. Das Chlormagnesium, auf diese Art gebildet, stellt eine weiße krystallinische Masse dar, die aus glänzenden Blättchen zu bestehen scheint, sich mit Wasser stärker, als gebrannter Kalk, erhitzt und an der Luft schnell zerfließt.

Chloraluminium, salzsaure Thon- oder Alaunerde entsteht, wenn man Alaunerde in Salzsäure auflöst, und die Auflösung zur Trockne verdunstet. Dieses Salz ist kaum krystallisirbar, sondern stellt entweder eine gummiartige Masse oder ein weißes Pulver dar. Sein Geschmack ist sehr zusammenziehend; es ist sehr leicht im Wasser auflöslich, auch in Alkohol, und die wässerige Auflösung röthet Lakmus und den Veilchensaft. In anhaltender Glühhitze wird es zersetzt. Wöhler hat das Chloraluminium wasserfrei dargestellt, indem er reine Alaunerde mit Kohlenpulver, Zucker oder Öl zu einem Teig vermischte, diesen in einem bedeckten Tiegel verkohlte, dann über die in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzte, kohlenhaltige Alaunerde einen Strom von getrocknetem Chlorgas leitete, wo sich das Chloraluminium in dem am andern Ende der Röhre luftdicht angefügten Recipienten in Gestalt einer blaß grüngelben, grobblättrig krystallinischen, halbdurchsichtigen Masse sublimirte, die in der Luft stark rauchte und schnell zerfloß. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwicklung auf. Mit Schwefelwasserstoffgas geht es eine Vereinigung ein, wenn man letzteres durch eine Retorte leitet, worin Chloraluminium langsam erhitzt wird; es bildet sich eine theils durchsichtige weiße, perlmutterglänzende, in Krystallschuppen erscheinende Masse, theils eine weiße, geschmolzene, spröde Substanz, die an der Luft unter Ausdunstung von Schwefelwasserstoffgas zerfließt und sich in Wasser mit rascher Entbindung dieses Gases auflöst. v. Bonsdorf fand, daß Chloraluminium, erhalten durch Auflösung von Alaunerde in Salzsäure, durch freiwillige Verdunstung in trockner Luft z. B. in einem geheizten Zimmer bei —15 bis 20

kalter äußerer Luft, in regulären 6seitigen Prismen krystallisirte. Im Glühen wird es zersetzt und in Alaunerde verwandelt, welche die Form der Krystalle ganz unverändert beibehält.

Argentum muriaticum. Chloretum argentii. Luna cornea. Chlorsilber, salzsaures Silber, Hornsilber.

Das Chlorsilber findet sich in der Natur als Hornsilber; es wird gebildet, wenn Chlorgas oder wässeriges Chlor auf Silber einwirkt, oder wenn ein im Wasser gelöstes Silbersalz mit Salzsäure oder einem in Wasser aufgelösten Chlormetall in Berührung kommt. Durch Salzsäure verwandelt sich das Silber nur langsam unter Wasserstoffgasentwicklung in Chlorsilber; schneller bei Gegenwart von Braunstein, Arsenikſäure oder einem andern Körper, dessen Sauerstoff an den Wasserstoff der Salzsäure tritt. Wird salzsaures Gas bei Rothglühhitze über Silber, das mit Alaunerde umgeben ist, geleitet, so erfolgt die Zersetzung des Gases viel rascher, weil die Alaunerde das Chlorsilber absorbirt, und die Oberfläche des Silbers dadurch immer fort erneuert wird; noch mehr ist dieß der Fall, wenn man Kochsalz mit der Alaunerde vermengt, weil dieses eine besondere Neigung hat, sich mit dem Chlorsilber zu verbinden.

Das natürliche Chlorsilber (Hornsilber) hat eine graue, grüne oder braune Farbe und findet sich in regelmäßigen Octaedern krystallisirt; sein sp. G. ist 5,55; das künstlich aus der Auflösung des Silbersalpeters mit einer Kochsalzauflösung gefällte Chlorsilber erscheint dagegen in weißen käsigen Flocken, die am Lichte schnell schwarz werden. Es ist geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, wird aber von der Salzsäure aufgelöst, aus welcher Auflösung es in octaedrischen Krystallen sich absondert. Durch zugegossenes Wasser wird die Auflösung zersetzt, und das Chlorsilber fällt heraus. Dasselbe schmilzt schon bei einer gelinden Wärme, durchbohrt nach Proust (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 509) im Widerspruch mit der zeitherigen Annahme weder die Tiegel, noch greift es sie sonst an, dringt nicht einmal in ihre Oberfläche und nimmt beim Erkalten die Gestalt einer grauen, halb durchsichtigen, hornähnlichen Masse an, die, wenn sie dünne ist, eben so biegsam ist und sich eben so schneiden läßt, wie eine Hornplatte, weshalb sie auch den Namen Hornsilber erhalten hat. Erkaltet das Hornsilber zu dickeren Massen, so kann es, wie Horn, gedreht, und daraus Dosen verfertigt werden. Im Feuer ist es nicht flüchtig; nur, wenn es Feuchtigkeit enthält, erhebt sich mit dem Dunst derselben etwas weniges davon. Ätzammoniakflüssigkeit löst das Chlorsilber auf. Die Auflösung kann Jahrelang in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, ohne daß sie eine Zersetzung erfährt; erzwingt man aber die Scheidung durch selbst nur geringe Wärme, so kann sich Knallsilber bilden. Suckow beobachtete, daß aus einer Auflösung von Chlorsilber, welche in einem schwachen Überzuge auf eine Porzellantafel aufgetra-

gen war, schon nach Verlauf von 3 sonnenhellen Tagen reduzirtes Silber in Gestalt zarter Flitter sich abgeschieden hatte. Das Chlorsilber wird in der Pharmacie zur Darstellung des reinen Silbers benutzt, wozu oben beim Artikel Argentum Anleitung gegeben worden ist. Das dort mit aufgeführte Reductionsverfahren, das Hornsilber mittelst gebranntem Kalk zu zerlegen, scheint das zweckmäßigste zu seyn; es wurde schon von Gehlen (d. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. 1806. S. 512 Anmerk.) in Vorschlag gebracht. Das Chlorsilber verbindet sich mit dem Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium zu Doppelsalzen, wenn man das frisch gefällte Hornsilber zu den Auflösungen der genannten Salze setzt. Wird die mit Chlorsilber gesättigte Auflösung von Chlornatrium in der Wärme abgedampft, so schießen daraus nadelförmige Krystalle an, die Chlorsilber enthalten. Mit dem Chlorsilber kann man Messing ꝛc. kalt versilbern. Man mengt 3 Theile reine Pottasche, 1 Th. Chlorsilber, 1 Theil Kreide und 1 Th. Kochsalz aufs innigste, polirt die Fläche mit Trippel, feuchtet sie mit etwas Salzwasser an und reibt ein wenig von dem Pulver mit den Fingern darauf ein, bis sie versilbert ist. Dann wird sie mit einem zarten Lappen abgerieben. In der Rothglühhitze wird das Hornsilber durch Wasserstoffgas reducirt.

Daß das Hornsilber sich, dem Lichte ausgesetzt, färbt, wurde schon einmal erwähnt; nach Dulk äußert das ungefärbte Licht die stärkste reduzirende Kraft; diese nimmt aber bei dem gefärbten Lichte durch violett, grün, roth allmählig ab; wird es in schwarz angestrichenen Gläsern aufbewahrt, so bleibt die weiße Farbe des Chlorsilbers ungeändert. Das geschwärzte Hornsilber ist in Ätzammoniak bis auf einen schwarzen, pulvrigen, metallischen Rückstand löslich; aus der Lösung fällt Salpeters. unverändertes Chlorsilber. Salpetersäure löst aus dem geschwärzten Chlorsilber die schwarzen Theile auf, so daß die Lösung durch Salzsäure getrübt wird, und läßt weißes Chlorsilber zurück. Das geschwärzte Chlorsilber scheint demnach ein Gemenge von unverändertem Chlorsilber und metallischem Silber zu seyn. Wetzlar hielt die schwarze Substanz, die sich beim Einwirken des Sonnenlichts auf Chlorsilber bildet, für eine Verbindung von Silber mit weniger Chlor, also für ein Silberchlorür und beobachtete, daß Blattsilber, mit Eisen oder Kupferchlorid übergossen, augenblicklich in dieselbe schwarze Substanz verwandelt werde. Dulk zeigte indessen, daß dieses angebliche Silberchlorür nichts, als metallisches Silber mit einer dünnen Rinde von Chlorsilber überzogen sey, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Einwirkung der Salpetersäure schützt, daß aber die Salpetersäure bei Anwendung von Wärme daraus Silber aufnehme und schwach bräunlich roth gefärbtes Chlorsilber zurücklasse. Cavalier's künstlich dargestelltes violettes Chlorsilber (indem man in eine Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniak einen Strom von Chlorgas eintreten läßt, wo anfänglich die nehmlichen Erscheinungen statt finden, als wenn Chlor in reine Ammoniakflüssigkeit einströmt, später aber ein anfangs graulicher Niederschlag, der zuletzt mit einer deutlichen violetten Farbe erscheint, sich abscheidet) ist seiner Zusammensetzung nach allerdings unverändertes Chlor-

silber und nur dem Cohäsionszustande nach verschieden. Bei zu starkem Trocknen soll das Chlorsilber etwas Salzsäure ausgeben. Frisch gefälltes Chlorsilber wurde mit reinem W. abgewaschen und im Dunkeln wohl getrocknet. Ans Licht gebracht, erhielt es saure Reaction und röthete Lakmus beim Erhitzen. Als ein Theil unter Ausschluß des Lichts in einer Retorte erhitzt wurde, ging bloß W. über und das Chlorid verlor keine Säure. Im Dunkeln kann man also Chlorsilber bei 300 F. trocknen, ohne daß Säure entweicht. Erhitzt man das trockne, weiße Chlorsilber in einer Röhre, so gibt es im Moment des Schmelzens, wo es dunkel wird, eine zur Röthung des Lakmus hinreichende Menge Säure aus, wobei aber das Chlorsilber noch nicht 0,01 Gran am Gewicht verliert.

Aurum muriaticum. Chloretum auri. Salzsaures Gold. Goldchlorid. Chlorgold.

Das Goldchlorid bildet sich beim Erhitzen des fein zertheilten Goldes (Goldblättchen, gefälltes Gold) in Chlorgas, so wie beim Auflösen desselben in Königswasser, oder wenn man Goldoxyd in Salzsäure auflöst. Nach Proust (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 484) wird das durch Eisenvitriol aus dem Chlorgold gefällte höchst fein zertheilte metallische Gold *in kochender Salzsäure unter Wasserstoffgas-Entwicklung merklich aufgelöst und Chlorgold gebildet.*

Man bereitet das Chlorgold auf folgende Art: 1 Th. ausgeprägtes reines Gold, welches auf dem Ambos zu dünnem Blech ausgeschlagen worden, wird zerschnitten, in einem kleinen Glaskolben mit 4 Th. Königswasser (aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpeters. bestehend) übergossen und damit so lange erwärmt, bis es völlig aufgelöst ist. Damit das Goldchlorid leicht krystallisire, ist es gut, Gold im Überschusse in die Auflösung zu thun, und dieser so lange kleine Portionen Salzsäure zuzusetzen, bis kein weiterer Angriff mehr genommen werden kann. Durch diesen Handgriff erschöpft man die Salpetersäure so, daß endlich nichts von ihr, welche das Krystallisiren stören könnte, zurückbleibt. Am leichtesten löst sich das aus der Goldauflösung durch reinen Eisenvitriol gefällte chemisch reine Goldpulver auf. War in dem Golde Silber enthalten, so bleibt dieses als Chlorsilber unaufgelöst zurück. Die so erhaltene (von dem Chlorsilber durch behutsames Abgießen getrennte) Goldauflösung wird bei gelinder Wärme in einem Glas- oder Porcellanschälchen so weit abgedampft, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und statt derselben die Flüssigkeit eine dunkelrubinrothe Farbe angenommen hat, sich auch etwas Chlor zu entwickeln anfängt. So weit verdunstet, gesteht das Goldchlorid beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse, die an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und nur schwer trocken zu erhalten ist. Verdunstet man die Goldauflösung nur bis zur schwachen Syrupsdicke, so krystallisirt daraus salzsaures Goldchlorid in langen, hellgelben Nadeln.

Das Königswasser wirkt nur wegen seines Chlorgehalts auflösend auf das Gold; es entsteht Chlorgold, welches in dem Wasser des Königswassers

aufgelöst bleibt und sich beim Verdunsten in fester Form ausscheidet. Freie Salpetersäure hindert die Krystallisation, und wenn noch überschüssige Salzsäure vorhanden ist, geht diese in chemische Verbindung mit dem Chlorgold und krystallisirt mit diesem zu salzsaurem Goldchlorid; durch weiter fortgesetztes Verdunsten der Goldauflösung wird aber die Salzsäure verflüchtigt, so daß nur reines Goldchlorid zurückbleibt. Auch das krystallisirte salzsaure Goldchlorid gibt, in gelinder Wärme geschmolzen, leicht Salzsäure und Wasser aus und verwandelt sich in neutrales Goldoxyd.

Das Goldsalz (sowohl das neutrale Goldchlorid, als das salzsaure Goldchlorid) ist so leicht zerfließbar, daß es oft im Sommer des Morgens zerfließt, gegen Abend aber wieder krystallisirt und mit dieser Abwechselung so lange anhält, als die Wärme dauert. Das neutrale Goldchlorid erscheint als eine dunkele, rubinrothe Salzmasse, die in Wasser leicht auflöslich ist und eine rothbraune Flüssigkeit darstellt. Wird es einige Zeit unter fleißigem Umrühren der Temperatur ausgesetzt, bei welcher Zinn schmilzt, so entläßt es nach und nach so viel Chlor, daß es in Goldchlorür verwandelt wird, welches eine weiße, etwas gelbliche Salzmasse darstellt, die sich nicht in Wasser auflöst, von diesem aber allmählig in Gold und Goldchlorür zersetzt wird. In stärkerer Hitze entwickelt es reichlich Chlor, und Gold bleibt matt und schwammig zurück, wobei etwas weniges Goldchlorid sich mit den Chlordämpfen verflüchtigt. Das Goldsalz hat einen etwas herben, mit Bitterkeit gemischten Geschmack, jedoch ohne jenen metallischen Nachgeschmack, welcher die Auflösungen des Kupfers, Silbers ꝛc. so unangenehm macht. Der Alkohol löst das Goldchlorid vollkommen auf, desgleichen auch der Äther. Wird letzterer mit der Goldauflösung geschüttelt, so nimmt er das Goldchlorid daraus auf mit Zurücklassung der Salpetersäure. Die Auflösung des Goldsalzes war früher unter dem Namen Tinctura auri officinell; jetzt wird sie nur noch zum Vergolden polirter Stahlarbeiten angewendet (siehe jedoch hierüber Proust am angef. Ort S. 481). In den ätherischen Ölen ist das Goldchlorid gleichfalls auflöslich. Die Auflösungen des Goldchlorids werden durch das Licht nach und nach zersetzt, wobei sich das Gold metallisch ausscheidet, und das Chlor in Salzsäure verwandelt wird. Die Goldauflösung erleidet durch Phosphor, durch Eisenoxydulsalze, so wie durch die meisten Metalle eine Zersetzung, die metallisches Gold im fein zertheilten Zustande fällen. Die Goldauflösung wird ferner von den meisten Pflanzenstoffen gefällt; mehrere Farbstoffe verbinden sich dabei mit dem Golde, mit diesem gesättigte schöne Purpurlacke darstellend. Auch Pflanzensäuren, besonders aber Sauerkleesäure und deren Salze wirken auf das Goldchlorid, das Gold daraus metallisch abscheidend. Geschieht diese Reduktion durch Einfluß des Lichts, so bietet sich überdieß dabei die schöne Erscheinung einer gleichförmigen Vergoldung der innern Oberfläche des Glases und mit dieser zugleich die schöne meergrüne Färbung des durchgehenden Lichtes dar. Bei dieser Reaction der Sauerkleesäure auf die Goldauflösung erfolgt Wasserzersetzung, und die Sauerkleesäure wird durch den Sauerstoff des Wassers unter Mitwirkung gelinder Wärme fast augen-

blicklich in Kohlensäure, und das Chlor durch den Wasserstoff in Salzsäure verwandelt.

Freie Ameisensäure zersetzt die Goldauflösung auch beim Sieden nicht, indem sich die Ameisensäure allmählig verflüchtigt, ohne die geringste Spur Metall abzuscheiden. Ameisensaures Natrum dagegen schlägt die Goldauflösung nieder, theils in metallischen Blättchen, theils in Pulverform. Auch die weinsteinsauren Salze fällen das Gold metallisch aus seinen Auflösungen. Gallustinktur färbt die Goldauflösung erst braun, dann purpurroth, und fällt dann metallisches Gold. Schwefelwasserstoffgas fällt Schwefelgold in dunkelbraunen Flocken. Vitriolöl fällt aus der concentrirten Auflösung rothes Goldchlorür, und wenn die Erhitzung damit bis auf 150 steigt, erfolgt reichliche Chlorentbindung, und gelbes Goldchlorür schlägt sich nieder. Auf Zusatz des Zinnchlorürs zur Goldauflösung entsteht Goldpurpur (s. Aurum). Ammoniak schlägt Knallgold nieder, und die feuerbeständigen Alkalien, alkalischen Erden und mehrere Metalloxyde erzeugen Niederschläge, die mehr oder weniger reines Goldoxyd sind (s. Aurum).

Das krystallisirte salzsaure Goldchlorid löst sich im Wasser zu einer satt zitronengelben Flüssigkeit auf, welche, wie die Auflösung des neutralen Goldchlorids, die Haut und andere thierische Stoffe purpurroth färbt. Die Auflösung des salzsauren Goldchlorids verhält sich übrigens der Auflösung des neutralen Goldchlorids so ziemlich gleich, nur erfolgt die Reduktion des Goldes durch mehrere organische Körper schwieriger oder gar nicht. Wenn leinene Tücher in die Goldauflösung getaucht und, nachdem sie getrocknet worden, zu Zunder verbrannt werden, so kann man damit silberne Arbeiten, die mit diesem naßgemachten Zunder gerieben und nachher mit Blutstein polirt werden, vergolden.

Die Reinheit des Goldchlorids ist an seinem Verhalten in hoher Temperatur, in welcher es sich nehmlich vollständig und mit Entwicklung von Chlorgas zu Gold reduziren muß, zu erkennen. Das im Rückstand bleibende Gold ist dann, wie oben bei Aurum angegeben worden, auf seine Reinheit weiter zu prüfen.

Aurum muriaticum natronatum. Chloretum auri cum chloreto natrii. Fignirtes Goldsalz. Natriumgoldchlorid.

Das Goldchlorid verbindet sich mit dem Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium in bestimmten Verhältnissen zu Doppelchloriden, welche leicht krystallisirbar und an der Luft beständig sind. Das Natriumgoldchlorid ist, mit Kochsalz vermengt, unter dem officinellen Namen Aurum muriaticum als Arzneimittel aufgenommen worden; es wird nach der preuß. Pharmac. auf die Weise bereitet, daß man 6 Theile Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung mit 10 Theilen gereinigtem Kochsalz versetzt und das Ganze in einem Glas- oder Porzellanschälchen zur Trockne verdunstet. Damit dieses

Salz nicht mit salpetersaurem Natrum verunreinigt werde, ist es am zweckmäßigsten, die Goldauflösung erst für sich bis zur Trockne abzudampfen, dann das trockne Salz in dest. Wasser aufzulösen, die Auflösung mit der vorgeschriebenen Menge Kochsalz zu vermischen und wieder bis zur Trockne zu verdunsten. Das erhaltene gelbe Pulver muß an der Luft trocken bleiben, sich leicht und vollständig im Wasser auflösen, und die Auflösung darf von Kaliumeisencyanür weder blau, noch braunroth gefärbt oder gefällt werden. Den Goldgehalt dieses Präparats kann man dadurch finden, daß man dasselbe im Wasser auflöst, daraus mit einer Auflösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul das Gold präcipitirt, mit Wasser auswäscht und trocknet. Wird das Salz bis zum Glühen erhitzt, der geglühte Rückstand mit Wasser ausgewaschen, so bleibt das Gold zurück und kann nach dem Trocknen gewogen werden. Das reine Natriumgoldchlorid wird erhalten, wenn man 4 Th. Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in 8 Th. Wasser auflöst, 1 Theil Kochsalz hinzusetzt, dann bis auf 4 Theile abraucht und die Flüssigkeit erkalten läßt. Das Salz krystallisirt in orangefarbenen langen 4seitigen Prismen, die an der Luft beständig sind, beim Erhitzen zuerst Wasser verlieren, dann schmelzen, aber zur gänzlichen Reduktion des Goldes ein langanhaltendes Glühen erfordern.

Cuprum muriaticum. (Chloretum cupri.) Chlorkupfer.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Chlor in 2 Verhältnissen zu einfachem Chlorkupfer (Kupferchlorür) und zu doppeltem Chlorkupfer (Kupferchlorid). Die Salzsäure hat auf das metallische Kupfer bei abgehaltenem Luftzutritt keine Einwirkung; findet aber dieser statt, und ist die Säure concentrirt, so erfolgt unter Mitwirkung von Wärme die Auflösung des Kupfers mit Leichtigkeit, die Säure wird zersetzt, und indem das Chlor mit dem Kupfer in Verbindung tritt, entbindet sich ihr Wasserstoff gasförmig. Bei überschüssigem Kupfer bildet sich Kupferchlorür, salzsaures Kupferoxydul (Cuprum muriaticum oxydulatum); bei so viel Salzsäure aber, daß alles Kupfer aufgelöst wird, entsteht Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd (Cuprum muriaticum oxydatum).

Das Kupferchlorür, welches man auf die erwähnte Weise durch Erhitzen der Salzsäure mit überschüssigem Kupfer, oder durch Digeriren der Kupferchloridlösung mit Kupferfeile, oder durch starkes Erhitzen des festen Kupferchlorids darstellen kann, ist ein weißes, im Wasser kaum lösliches Pulver, welches vor dem Glühen schmilzt und beim langsamen Erkalten zu einer gelben krystallinischen, beim schnellen Abkühlen zu einer braunen harzähnlichen Masse, (Resina cupri) erstarrt, in wässeriger Salzs. sich auflöst, bei Zutritt der Luft aber unter Abscheidung von Oxyd in Kupferchlorid übergeht. Das Kupferchlorür entzieht im aufgelösten Zustande vielen Chlorverbindungen Chlor,

fällt deshalb aus der Goldauflösung metallisches Gold und aus der Quecksilbersublimatlösung Calomel. Es ist nicht officinell.

Kupferchlorid wird beim Verbrennen von fein zertheiltem Kupfer in Chlorgas, welches durch Selbstentzündung und mit rother Lichtentwicklung statt findet, gebildet. Auf nassem Wege erhält man es durch Auflösen des Kupfers oder Kupferoxyds in Salzsäure, Verdunsten der Auflösung und Krystallisiren in smaragdgrünen 4seitigen Säulen oder in feinen Nadeln. Das durchs Verbrennen in Chlorgas gebildete Chlorkupfer ist ein gelbes Pulver. Das Kupferchlorid hat einen ausnehmend scharfen und kaustischen Geschmack, zerfließt an der Luft, ist im Wasser und Alkohol leicht auflöslich, welche Auflösung eine schöngrüne Farbe besitzt, bei mehrerer Verdünnung jedoch hellblau wird, läßt beim gelinden Erhitzen sein Krystallwasser fahren und verwandelt sich bei nachherigem Schmelzen unter Chlorentwicklung in Kupferchlorür. Wenn Kupfervitr. und Chlorcalcium (trocken oder nur schwach feucht) zusammen in einem Mörser pulverisirt werden, so entsteht Kupferchlorid von dunkelgelber oder gelblichbrauner Farbe; bei Zusatz weniger Tropfen W. ändert sich das Gelb schnell in Hellgrün, welches bei successiv vermehrtem Wasserzusatz in Grünlichblau, Himmelblau und endlich Farblosigkeit übergeht. Verdampft man das W. durch Hitze, so treten dieselben Erscheinungen in umgekehrter Folge wieder ein. Aus der Auflösung dieses Salzes wird durch Zusatz von wenig Kali ein grünes, beim Erhitzen braun werdendes basisches Kupferchlorid gefällt. Dieses basische Salz, welches in der Natur als Salzkupfererz vorkommt und mit Quarzsand den in Peru unter dem Namen Arenilla gebräuchlichen Streusand bildet, macht auch einen Bestandtheil des Braunschweiger Grün aus.

Ein aus Kupferchlorid und Chlorammonium bestehendes Doppelsalz ist früher unter dem Namen Flores salis ammoniaci venerei, Ens Veneris als Arzneimittel im Gebrauch gewesen. Es kann auf die Weise dargestellt werden, daß man 1 Theil Kupfer in Königswasser auflöst, mit 12 Theilen Salmiak versetzt, zur Trockne verdunstet und das erhaltene Gemeng auf gleiche Weise, wie beim Eisensalmiak angegeben werden wird, der Sublimation unterwirft; oder man vermengt Salmiak mit $\frac{1}{24}$ Kupferoxyd und sublimirt, wo erst etwas Ammoniak übergeht, und dann der Kupfersalmiak als ein grünlichblauer Sublimat aufsteigt.

Das Kupferchloridammonium wurde vor einiger Zeit von Beiser und Köchlin als ein innerliches Arzneimittel empfohlen und durch Versetzen der Kupferoxydammoniaklösung mit so viel Salzsäure, daß der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwindet, und die Flüssigkeit eine grüne Farbe hat, bereitet. Buchner (Rep. 7. B. S. 167) gab später folgende bestimmte Vorschrift: 35 Gran trocknes kohlensaures Kupferoxyd (durch Fällen einer Kupfersalzlösung mit kohlens. Kali bereitet) werden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die neutrale Auflösung wird mit einer Unze Salmiak und so viel Wasser versetzt, daß das Ganze 5 Unzen beträgt, welche den Liquor cupri

ammoniato-muriatici darstellen. 2 Drachmen davon, mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die Aqua antimiasmatica Koechlini.

Das blaue Augenwasser (Aqua ophthalmica Sapphirina, coerulea) besteht aus Chlorkupfer und Salmiak. Man setzt dasselbe entweder aus 12 Unzen Kalkwasser und 1 Qtl. Salmiak zusammen und stellt diese Mischung in einem kupfernen Gefäß so lange hin, bis sie blau ist, oder man löst in 12 Unzen Kalkwasser 1 Qtl. Salmiak und 5 Gran Grünspan auf.

Ferrum muriaticum. Chloretum ferri. Chloreisen. Salzsaures Eisen.

Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor sehr begierig, und ein in Chlorgas erhitzter Eisendraht verglimmt schnell. Es sind zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor bekannt, das Eisenchlorür und das Eisenchlorid. Von der Salzsäure wird das Eisen mit großer Lebhaftigkeit und unter Entwicklung von viel Wasserstoffgas aufgelöst. Auch die Eisenoxyde werden von der Salzsäure leichter, als von jeder andern Säure aufgelöst.

Das Eisenchlorür, salzsaure Eisenoxydul (Ferrum muriaticum oxydulatum. Sal ferri) wird erhalten, entweder indem man über in einer Röhre glühenden Eisendraht salzsaures Gas leitet, oder indem man Salzsäure auf überschüssiges Eisen wirken läßt. Man stellt es gewöhnlich auf die Weise dar, daß man eine beliebige Menge Eisenfeile oder reines Eisen in Stücken (z. B. Nägel) mit Salzsäure übergießt und, wenn die Einwirkung der Säure nur noch schwach ist, sie durch Wärme unterstützt. Die Auflösung wird hierauf nach Bonsdorf (Pogg. Annal. XXXI. S. 89) in einem mit enger Mündung versehenen gläsernen Kolben mit einem Überschuß von Eisenfeile so lange gekocht, bis sie vollkommen neutral und hinlänglich concentrirt geworden ist. Wenn dieser Zeitpunkt eintritt, so fängt die Auflösung an zu schäumen, weshalb das Feuer jetzt sehr vorsichtig zu leiten ist, die Farbe der Auflös. wird bräunlichgrau, öfters auch späterhin licht- oder weißlichgrau (vermöge Bildung eines noch nicht genau untersuchten Niederschlags, vielleicht wasserfreien Chlorürs). Man filtrirt die Flüssigkeit durch einen Trichter mit möglichst enger Spitze, nach zuvoriger Befeuchtung des Filters mit Wasser, läßt aber erst eine kleine Portion der Aufl. für sich durchgehen, um das Wasser, womit das Filtrum befeuchtet ist, aufzunehmen, damit es bei der Leichtauflöslichkeit des Salzes die Krystallisation nicht erschwere, und fängt nachher das Übrige in einer mit wenigen Tropfen Salzsäure befeuchteten Schale auf. Durch die wenige freie Salzsäure wird die Entstehung des Chlorids verhindert, und nach dem Erkalten krystallisirt das Eisenchlorür als neutrales Salz. Die Krystalle bringt man hierauf auf einen Trichter, in welchen man ein Stück Filtrirpapier bei der Spitze eingesetzt hat, legt, gleich nachdem die Flüssigkeit abgeflossen ist, das Salz auf Löschpapier heraus, bedeckt es mit dergleichen Papier, rollt ~~es darin hin~~ und her, vertauscht dieses mit einem neuen, und wenn dieß nur noch wenig feucht wird, trocknet man das Salz vollends in einem

Trockenofen von etwa 30—40° unter Umrühren oder im Sonnenschein. Das so dargestellte Eisenchlorür ist schön lichtblau, noch weniger ins Grüne ziehend, als das schwefels. Salz, an der Luft aber sehr bald oberflächlich grasgrün werdend und sich gelblich braun trübend, krystallisirt als schiefe rhombische Säule, welche die Grundform zu seyn scheint, bildet aber am häufigsten eine 6seitige Säule, öfters ganz flach, so daß sie tafelartig erscheint. In einer durch Schwefels. getrockneten Luft verwittern die Krystalle schnell unter Bedeckung mit weißem Pulver. Das krystallisirte Salz enthält 36,05 PC. Wasser.

Die Aufbewahrung des Salzes ist, wenn man es nicht absolut vor der Luft schützen kann, etwas schwer; doch scheint es, wenn es aus einer sauren Auflös. angeschossen und in gelinder Wärme schleunigst getrocknet ist, auch alle Feuchtigkeit, d. h. die Gegenwart der Mutterlauge vollständig vermieden wird, sich in wohl verschlossenen Gefäßen ziemlich gut aufbewahren zu lassen. Am besten halten sich die Krystalle, wenn sie gut getrocknet, mit einer kleinen verwitterten Portion derselben in dem Gefäße gemischt werden, wo durch den verwitterten Theil das Übrige geschützt ist.

Wird die Auflösung des Eisenchlorürs über Feuer bis zur Trockne verdunstet, so erleidet das Salz fast immer eine theilweise Zersetzung, indem sich Oxyd daraus niederschlägt und Salzsäure entweicht. Kor (Phar. Z. 1835 Nro. 9) schlägt vor, die Salzauflösung in einer Glasflasche im Sandbade bis zu dem Punkt abzudampfen, wo ein Tropfen der Auflösung, auf einen kalten Körper gebracht, erstarrt, dann die Flasche vom Feuer zu nehmen und, sobald sich keine Dämpfe mehr zeigen, sorgfältig zu schließen; die Masse erstarrt nun ohne Zutritt der Luft und wird nach dem Erkalten in Stücken zerschlagen. Das trockne Salz erscheint dann auf dem Bruche krystallinisch, mehr schwärzlich, als roth und ist in Wasser völlig löslich. Nach der Pr. Ph. soll die salzsaure Eisenlösung bis zur Trockne verdampft, und die trockne salzig grünliche Masse in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Beim Zusammenkommen des Eisens mit Salzsäure zieht das Chlor der letztern das Eisen an, sich damit zu Eisenchlorür verbindend, während der 2te Bestandtheil der Salzs., der Wasserstoff, gasförmig entweicht. So lange nun metallisches Eisen im Überschuß vorhanden ist, kann sich nur einfach Chloreisen bilden; im entgegengesetzten Fall entsteht aber Eisenchlorid, d. h. eine Verbindung des Eisens mit 1½ At. Chlor. Das wasserfreie Eisenchlorür erscheint entweder in weißen, zarten, atlasglänzenden Blättchen, oder, wiewohl etwas unrein, als eine feste, grau und buntfleckige Masse von blättrigem Gefüge. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in verschlossenen Gefäßen erst bei starker Weißglühhitze, bei Zutritt der Luft aber schon in der Rothglühhitze, wobei es sich aber in Eisenchlorid und Eisenoxyd (eigentlich basisches Eisenchlorid) verwandelt. Das Eisenchlorür ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich; letztere Auflösung brennt angezündet mit weißer glänzender Flamme. Es krystallisirt aus seiner Auflösung in der oben beschrie-

benen Form; besitzen die Krystalle eine grüne Farbe, so deutet dieß schon auf eine oberflächliche Zersetzung in Oxyd und Chlorid. Der Geschmack des Salzes ist herb tintenhaft. Sowohl das trockne Salz, als die Auflösung ziehen aus der Luft schnell Sauerstoff an; letztere färbt sich braungelb, setzt ein basisches Salz ab und geht theilweise in Eisenchloridlösung über. Das Eisenchlorür besteht aus 1 At. Chlor und 1 At. Eisen; im krystallisirten Zustande enthält es noch 4 At. Wasser.

Im reinen Zustande muß sich das Eisenchlorür vollkommen in Wasser auflösen; hat es aber schon eine theilweise Zersetzung erfahren, so ist es nicht ganz darin löslich, indem das bassische Salz von der entstandenen Eisenchlorürlösung nicht aufgenommen wird. Trennt man aber das bassische Salz von der überstehenden Salzauflösung mittelst eines Filters, so ist es dann in vielem reinem Wasser löslich. Reine und kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung des Eisenchlorürs einen weißen, schnell grün, dann braun werdenden Niederschlag; enthält das Chlorür aber Chlorid beigemengt, so erscheint der Präcipitat gleich anfangs mehr oder minder gelbbraun gefärbt. Gallustinktur bewirkt anfangs keine Veränderung in der Auflösung des reinen Chlorürs; durch Einwirkung der Luft aber entsteht, indem sich Chloridsalz erzeugt, bald ein blauschwarzer Niederschlag. Eine Auflösung von 1 Theil Eisenchlorür in 7 Theilen rectifizirten Weingeist ist officinell und bekannt unter dem Namen Tinctura ferri muriatici oxydulati. Diese Tinktur muß, sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt, in kleinen Gläsern aufbewahrt werden; denn sonst erleidet sie durch den Sauerstoff der Luft, der vom Alkohol in größerer Menge, als vom Wasser, absorbirt wird, eine Zersetzung.

Dr. Schmieder in Cassel (Allg. Anz. d. D. 1832. S. 221) bemerkte bei dem Abdampfen des Eisenchlorürs, daß sich in dem Zeitpunkt, wo sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Salzrinde überzieht, ein eigenthümlicher Geruch entwickelt, welcher, wenn man die Rinde immer zerbricht, bis zum völligen Erstarren der Masse zunimmt. Dieser Geruch, das Mittel zwischen dem Geruch des Lindenblüthenhonigs und dem des westindischen Syrups haltend, hört auf, wenn das Salz zu Staub zerfällt, kehrt aber zurück, wenn der Staub wieder mit Wasser benetzt, und die Schale erwärmt wird. Beim wiederholten Aufweichen und Abdampfen vermindert sich der Geruch und wird, so wie das Chlorür in Chlorid übergeht, saffranartig, zuletzt sauer. Man verdünnt zur Darstellung dieses Salzes die gesättigte, von noch ungelöst gebliebenem Eisen filtrirte Lösung des Eisenchlorürs mit 1 Th. dest. W., dampft sie sofort in einem verschlossenen Kochofen in einer Porzellanschale bis zum Eintritt des Honiggeruchs ab und hebt sie sogleich in luftdicht verschlossenen Gefäßen auf. Das Einathmen des erwähnten Aroms bewirkt einen wochenlange anhaltenden süßen Geschmack im Munde, stärkt die angegriffene Brust und gereicht vorzüglich nach starkem und vielem Sprechen sehr zur Erquickung. Schmieder vermuthet, daß dieses Aroma Murinmhaltiges Wasserstoffgas sey; was versteht aber derselbe unter diesem Gas?

Ferrum muriaticum oxydatum. Sesquichloretum ferri. Salzsaures Eisenoxyd. Eisenchlorid.

Das Eisenchlorid wird erhalten durch Erhitzen von Eisendraht oder fein zertheiltem Eisen in Chlorgas, wobei sich dasselbe an den kältern Stellen des Gefäßes krystallinisch anlegt; es erscheint hiebei anfangs in kleinen krystallinischen, mit den Farben des Regenbogens spielenden Blättchen, die sich nach und nach an den höhern kältern Theilen des Gefäßes zu einer lockern, stahlgrünglänzenden Masse vereinigen. Es erzeugt sich ferner beim Behandeln des Eisenchlorürs mit Salpetersäure, dann beim Auflösen des Eisenoxyds in Salzsäure und, wenn man wasserleeres Eisenchlorür beim Zutritt der Luft der Sublimationshitze aussetzt. Letztere Methode ist die gewöhnlichste. Man füllt mit dem zur staubigen Trockne gebrachten Eisenchlorür eine mit einem weiten, geraden, nicht zu kurzen Halse versehene, gläserne Retorte bis drei Viertel voll an und legt diese, mit dem Halse etwas geneigt, ins Sandbad. Es wird nun ein zuerst mäßiges Feuer, dann aber nach und nach ein Sublimatsfeuer gegeben, wobei anfangs etwas eisenchloridhaltige Salzsäure dunstförmig und tropfbarflüssig übergeht, die man in einen an die Retorte unlutirt angefügten Kolben auffangen kann. Sobald aber an der Mündung des Retortenhalses dunkelgoldgelbe Tropfen erscheinen, ist die Vorlage wegzunehmen, und es wird nun, wenn die Kapelle roth glüht, das Retortengewölbe mit den mannigfachsten Farbennüancen des Regenbogens oder Pfauenschwanzes zu spielen anfangen, wodurch sich das nun vor sich gehende Aufsteigen des Eisensublimats zu erkennen gibt. Bemerkt man nun beim Hineinsehen in den Retortenhals, daß bei gleich starker Glühhitze sich diese Erscheinungen vermindern oder gar aufhören, so muß jetzt das am hintern Theil des Retortenhalses sitzende Eisensalz mit einem dünnen, an dem einen Ende etwas breit geschlagenen, zugeschärften und etwas gebogenen, vorher erwärmten Eisenstäbchen vorsichtig herausgenommen und sogleich noch warm in eine Flasche geschüttet werden, die man sofort luftdicht verschließt. Bei dem nun wieder erneuerten freien Luftzutritt geht die Sublimation des Salzes augenblicklich wieder vor sich, bis endlich bei anfangender Weißglühhitze und, nachdem der Sublimat auf angeführte Weise aus dem Retortenhalse entfernt worden ist, die Sublimation entweder ganz aufhört, oder das noch aufsteigende Salz so wenig beträgt, daß jetzt die Arbeit als beendigt angesehen werden muß. Die Öffnung der Retorte ist jetzt mit einem Papierstöpsel zu verstopfen, und wenn die Retorte so weit erkaltet ist, daß man sie am Gewölbe mit bloßer Hand anfassen kann, wird sie aus dem Sande gehoben, das Gewölbe mittelst eines mit kaltem Wasser befeuchteten Tuches von dem untern Theil getrennt, und der im erstern sich noch in Gestalt eines festen, sublimirten Kuchens findender Sublimat ebenfalls herausgenommen und zu den übrigen gegeben. In dem untern Theil der Retorte findet sich ein sehr lockerer, aneinander hängender Rückstand, aus Eisenoxyd oder vielmehr basischem Eisenoxyd bestehend, der öfters noch Eisensalz enthält, daher an der Luft feucht wird und zum Theil

zerfließt. Dieses von Dörfurth (dessen deutsches Apotheckerbuch 2. Th. S. 789) verbesserte Verfahren, den Eisensublimat zu gewinnen, wollten mehrere Chemiker nicht vortheilhaft gefunden und nur eine geringe Ausbeute an Sublimat erhalten haben. Mir gelang indessen die Bereitung dieses Präparats nach der hier gegebenen Vorschrift bei öfterer Wiederholung jedesmal ganz gut und ich konnte auch mit der gewonnenen Quantität stets zufrieden seyn. Auch durch Tauschverbindung läßt sich aus Chlorcalcium und schwefelsaurem Eisenoxyd das Eisenchlorid darstellen, wenn man gleiche Gewichte beider Salze in Wasser auflöst, einige Stunden gelinde kocht, die Flüssigkeit, welche jetzt Eisenchlorid aufgelöst enthält, von dem niedergefallenen Gyps abscheidet, zur Trockne verdunstet und das trockne Salz der Sublimation unterwirft. Baur (Rep. 25. S. 432) unterwirft gleiche Gewichtstheile des bis zur Weiße calcinirten Eisenvitriols und getrocknetes Chlorcalcium in einem weiten und mit einem weiten Halse versehenen Kolben in einer Kapelle der Sublimation, wo sich der Eisensublimat im Halse des Kolbens als glänzende Blättchen anlegt. Landmann (Brandes Archiv XXXVII. S. 334) empfiehlt, das sublimirte Eisenchlorid durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz darzustellen, indem man ein Gemenge aus beiden Salzen in einem eisernen Cylinder einem heftigen Feuer aussetzt. Dörfurth fand aber schon früher, daß die Zerlegung beider Salze bei demselben Feuer, worin das Eisensalz sublimirt, nicht erfolgt. Hat man zur Bereitung des Eisenchlorürs gewöhnliche käufliche, stark mit Vitriolsäure verunreinigte Salzsäure verwendet, so zersetzt die Vitriolsäure des mit entstandenen schwefelsauren Salzes bei der Sublimation das Eisenchlorid, und man erhält viel Salzsäure aber nur wenig Eisenchlorid. Auch die Bildung einer Kruste durch das Zusammenbacken der Masse bei hoher Temperatur kann der Sublimation hinderlich seyn, aber es kann dadurch verhütet werden, daß man vor der Sublimation gleiche Theile Sand zumischt. Nach Kop (Pharm. Zeit. 1835. No. 3) bringt man das mit Sand versetzte Eisenchlorid in einen eisernen Topf, den man mit einem Deckel (am besten von Sanitätsgut, weil sich von diesem das Sublimat leichter abnehmen läßt, als von einem eisernen) bedeckt, so daß nur 3″ Zwischenraum zwischen dem Deckel und der Oberfläche des Gemenges sind. Man braucht den Boden des Topfs nicht bis zum Rothglühen zu erhitzen. Der Deckel wird nach der Sublimation abgenommen, an welchem sich das Eisensalz angelegt hat. Die Sublimation kann auch nach meiner Erfahrung in einem gewöhnlichen Medizinglase nach Art des versüßten Quecksilbers vorgenommen werden; nur ist ebenfalls darauf zu sehen, daß die Öffnung des Glases fortwährend offen erhalten, und der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht gestört wird.

Das Eisenchlorid sublimirt theils in kompacten, äußerlich bisweilen braunrothen, innerlich stahlgrüngläuzenden, strahlicht-krystallinischen, schweren Kuchen, theils in lockern Blättchen, die pfauenschweifig angelaufen sind, in Masse aber roth oder stahlgrün aussehen. Es schmeckt sehr herb, erwärmend, eisenhaft, ist in der Hitze flüchtig, wobei es jedoch eine theilweise Zersetzung

erfährt, und verwandelt sich, in der Glühhitze mit Sauerstoffgas zusammenkommend, in Eisenoxyd und Chlorgas, mit Wasserdämpfen aber in hoher Temperatur in Eisenoxyd und salzsaures Gas. An der Luft zerfließt es schnell; das in festen Kuchen sublimirte ist jedoch weniger zerfließlich, als das in lockern Blättchen sublimirte Salz; bei seiner Auflösung in Wasser entsteht bedeutend Wärme. Wird das sublimirte Eisenchlorid in einer Schale so lange der Luft ausgesetzt, bis es ganz zerflossen ist, so führt die entstandene Auflösung den Namen Eisenöl, zerflossenes salzsaures Eisenoxyd (Oleum martis, Murias ferri liquida).

Das Eisenchlorid läßt sich auch auf nassem Wege darstellen, wo es aber stets mit etwas Salzsäure verbunden erhalten wird. Man löse metallisches Eisen, wie oben angegeben worden ist, in Salzs. auf, vermische die Auflösung noch mit halb so viel Salzsäure, als sie bereits enthält, erhitze sie hierauf in einem geräumigen gläsernen oder porzellanenen Gefäße bis zum Sieden und setze ihr dann in kleinen Portionen mäßig starke Salpetersäure bei, so lange Aufbrausen und Entwicklung von rothen salpetrigsauren Dämpfen entsteht. Gewöhnlich tritt bei dieser Behandlung der Eisenauflösung mit Salpetersäure ein Moment ein, wo die Reaction so stark wird, daß die Flüssigkeit nicht selten auch aus sehr geräumigen Gefäßen übersteigt. Es ist daher nöthig, bei dieser Arbeit immer ein Gefäß zum Auffangen der übersteigenden Auflösung in Bereitschaft zu halten und diesen Zeitpunct abzuwarten, der zugleich ein Zeichen abgibt, daß jetzt die Umänderung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid vollkommen geschehen ist. Die Flüssigkeit hat jetzt eine hellbraunrothe Farbe angenommen und darf nun von rothem Eisencyankalium nicht mehr blau gefärbt werden, widrigenfalls sie noch Eisenchlorür enthalten würde. Hat sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Eisenoxyd getrübt, welches der Fall seyn wird, wenn zu wenig Salzsäure zugesetzt wurde, so versetzt man sie damit, bis sie sich wieder aufhellt, und verdampft sie nun in einer Porzellanschale bei anfangs etwas lebhafter Wärme bis beinahe zur Syrupsconsistenz, dann aber, wenn sie diesen Punkt erreicht hat, vollends bei sehr gelinder Erwärmung und unter beständigem Umrühren mit einem Porzellanspatel so weit ab, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein kaltes Blech gebracht beim Erkalten fest wird; sollte sich hiebei durch zu stark angewendete Hitze etwas Salz zerlegt haben, und eine Probe beim Auflösen in Wasser viel Eisenoxyd absetzen, so muß wieder concentrirte Salzsäure bis zur Auflösung des Oxyds zugesetzt, und aufs neue gelinde verdampft werden. Die Salzmasse wird jetzt schnell vom Feuer entfernt, bis zum Erhärten gerührt und hierauf noch warm in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Überschüssige Salpetersäure ist dabei zu vermeiden; denn diese erfordert zu ihrer Verflüchtigung eine solche Hitze, wobei auch ein Theil des Eisenchlorids zerstört werden würde. Eiserne Gefäße sind beim Abdampfen der Auflösung des Eisenchlorids deshalb zu vermeiden, weil sonst das Chloridsalz sich wieder größtentheils in Eisenchlorür verwandeln würde.

Flüssiges Eisenchlorid läßt sich auch leicht auch die Weise darstellen, daß man 5 Unzen aus sehr verdünnter Eisenoxydsalzauflösung mittelst Ammoniak gefälltes, noch feuchtes Eisenoxyd (s. Ferrum oxydatum) mit 19 Unzen Salzsäure 10 Minuten lang in einer Porcellanschale kocht, hierauf die Flüssigkeit, wenn sich das Oxyd aufgelöst hat, bis auf 15 Unzen mittelst einer Hitze, ungefähr wie die des Marienbades, concentrirt und sie hierauf nach dem Erkalten filtrirt. Diese Auflösung hat eine braunrothe Farbe. Mit Wasser verdünnt ist sie gelblich, wenn das Salz neutral ist, und farblos, wenn es sauer ist. Sie wird, wie Beral (Phar. Centr. B. 1831 S. 794) angibt, durch Einwirkung der Luft nicht zersetzt. Aus dieser Auflösung kann krystallisirtes Eisenchlorid dargestellt werden, wenn man 1 Pfund derselben in die eine, und 8 Unzen Ätzkalilauge in eine andere Porzellanschale gießt, diese beiden Schalen auf eine Glastafel setzt und eine Glocke darüber deckt. Nach Verlauf von 10 bis 15 Tagen krystallisirt das Eisenchlorid fast vollständig in körnig-warziger Form; man decantirt die überstehende Flüssigkeit und läßt die Krystalle abtropfen, indem man die Schale auf einer Platte umkehrt, um die Wirkung der Luft zu verhüten. Dieses Chlorid ist fast neutral, aber ebenfalls, wie das durch Verdunsten seiner Auflösung zur Trockne dargestellte, sehr zerfließlich, weshalb es in einer Flasche mit weiter Mündung und eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt werden muß. Schmidt (Rep. 12. B. S. 276) stellte ein krystallisirtes Eisenchlorid in dem Chlorbaryum ähnlichen Tafeln von orangegelber Farbe dar, auf folgende Weise: Die durch Zusatz von Salpetersäure vollkommen in Eisenchlorid verwandelte Eisenauflösung wird unter beständigem Umrühren sehr behutsam zur Syrupsdicke abgedampft, und die klare Flüssigkeit an einen trocknen Ort gestellt. Nach 12 Stunden werden kleine Spießchen erscheinen, die sich sternförmig gruppiren; allmählig wird aber der größte Theil der Flüssigkeit zu einer aus hellbräunlich gelben Spießchen bestehenden Salzmasse erstarren. Diese läßt man an der Luft zerfließen, und stellt die Flüssigkeit in ein trocknes erwärmtes Zimmer zum langsamen Verdunsten. Aus der frisch bereiteten Eisenchloridlösung erhielt Schmidt nie die regelmäßigen tafelartigen Krystalle; die zuerst erhaltene Salzmasse mußte erst wieder zerflossen seyn, und aufs neue krystallisiren. Robiquet erhielt durch Einwirkung der Salzsäure auf Berlinerblau Eisenchlorid in Octaedern krystallisirt.

Das Eisenchlorid ist officinell und wird nach der preuß. Pharmac. in flüssiger Form als Liquor ferri muriatici oxydati dargestellt, indem man, nach der zuerst von Trautwein (Schw. Journ. d. Ch. und Ph. 31. B. S. 71) gegebenen Vorschrift, eine beliebige Menge rothes Eisenoxyd mit der 4fachen Gewichtsmenge reiner Salzsäure (von 1,125 sp. G.) in einem Glaskolben 2 Stunden lang kocht, dann die Flüssigkeit filtrirt und im Dampfbade bis zu einer Eigenschwere von 1,495 bis 1,505 concentrirt. Nach Döbereiner besteht das einfachste Verfahren, die Eisenchloridauflösung darzustellen, darin, daß man in die Eisenchlorürauflösung so lange Chlorgas einströmen läßt, bis solches nicht mehr absorbirt wird.

Wenn Eisen in Chlorgas verbrennt, so verbindet es sich mit Chlor bis zur Sättigung. Beim Erhitzen des Eisenchlorürs in atmosphärischer Luft tritt ein Äquivalent Sauerstoff an die Stelle des zur Bildung des Chlorids fehlenden Chlors, und das Chlorür verwandelt sich in Chlorid und Oxyd. Wird Eisenchlorür mit Salzsäure vermischt und zu der erhitzten Flüssigkeit Salpetersäure nach und nach zugegossen, so entzieht der Sauerstoff der letztern der Salzsäure den Wasserstoff, verwandelt diese dadurch in Chlor, welches nun im Augenblicke seines Freiwerdens sich mit dem Chlorür zu Chlorid verbindet, während die partiell desoxydirte Salpetersäure als Salpetergas entweicht. Eisenoxyd und Salzsäure zersetzen sich bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers nicht merklich übersteigt, in Eisen und Chlor, die sich dann zu Eisenchlorid verbinden.

Das Eisenchlorid ist in Wasser leicht auflöslich, und die braunrothe oder bei größerer Verdünnung orangefarbene Auflösung läßt sich in gut verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren. Wird dieß Mittel innerlich gegeben, so darf es nicht in einem metallenen Löffel, sondern nur in einer Porcellanschale gereicht werden. In Alkohol und Äther ist es gleichfalls auflöslich. Beim Auflösen desselben muß man es aber nur nach und nach in die Flüssigkeit eintragen und das Glas, welches sich dabei erwärmt, öfters schütteln; denn gießt man umgekehrt die Flüssigkeit auf eine nur einigermaßen bedeutende Menge des Salzes, so entsteht, indem die erste Portion dazu kommt, eine so starke Erhitzung, daß das Glas gewöhnlich zerspringt, indem die Mischung fast augenblicklich ins Kochen geräth. Eine Auflösung von 2 Unzen Eisenchlorid in 14 Unzen gewöhnlichem Alkohol gibt nach dem Filtriren die Tinctur. ferr. muriat. oxydat. Dieselbe hat eine goldgelbe Farbe und sehr deutlichen styptischen Geschmack. Sie ist mit Wasser ohne Trübung mischbar. Mit ätherischen Ölen bildet das Eisenchlorid unter beträchtlicher Erhitzung eine schwarze Masse, und die fetten geben damit unter schwächerer Wärmeentwicklung eine braune, nach einigen Tagen ebenfalls schwärzer und dicker werdende Mischung, die, mit warmem Wasser geschüttelt, ohne dieses zu färben oder ihm einen zusammenziehenden Geschmack mitzutheilen, sich noch stärker bis zur Consistenz einer Salbe verdickt. Der Speichel wird durch Eisenchlorid geröthet. Mit Eiweißlösung gibt die Eisenchoridlösung einen braunrothen, sowohl in überschüssigem Eiweiß, als auch überschüssiger Salzauflösung leicht auflöslichen Niederschlag. Auch gegen Serum und Blutroth von Ochsenblut verhält sich das Eisenchlorid, wie gegen Eiweiß. Andere organische Substanzen werden dadurch gelb gefärbt. Die Eisenchloridauflösung gibt mit gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten ein schwarze Färbung und dergleichen Niederschlag. Von der Schwefelwasserstoffsäure wird sie zu Eisenchlorür und Salzsäure reduzirt, wobei Schwefel niederfällt. Nach Rose verbindet sich das Eisenchlorid mit Ammoniakgas zu einer rothen, im Wasser löslichen Masse, die theilweise sublimirbar ist, indem sie sich in ein Doppelsalz verwandelt und Eisenchlorür zurückläßt.

Die Auflösung des reinen Eisenchlorids wird von der rothen Eisenblausäure oder dem rothen Cyaneisenkalium nicht verändert; enthält es aber noch Eisenchlorür, so entsteht eine blaue Färbung, und es muß dann noch mit so viel Salpetersäure behandelt werden, bis jene Reagentien in der Auflösung keine Farbenänderung mehr hervorbringen. War das aufgelöste Eisen mit Kupfer verunreinigt, so bekommt ein in die verdünnte Auflösung gestelltes blankes Eisen einen Kupferüberzug, auch wird dann, wenn man durch überschüssiges Ammoniak das Oxyd gefällt hat, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit blau gefärbt erscheinen. Von dem frisch gefällten Eisenoxyd löst die Salzsäure weit mehr auf, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich ist, es entsteht eine dunkelrothe, wenig eisenhaft schmeckende Auflösung, welche weder durch Wasserzusatz noch Erhitzen zersetzt wird, aber wohl, wenn sie zur Trockniß abgeraucht wird. Diese Eisenauflösung enthält ein basisches auflösliches Eisenchlorid, sie nimmt aber noch mehr Oxyd auf und verwandelt sich endlich ganz in ein unauflösliches basisches Salz (Phillip Centr. B. S. 777. 1831).

Die Alchemisten hielten das sublimirte Eisensalz für ein köstliches Mittel, nicht nur, um die Verwandlung unedler Metalle in Gold zu bewirken, sondern daraus auch eine Universalmedicin zu ziehen, die alle Krankheiten heile (D. Sal. Const. Titius de Ferro salito S. 12). Allerdings hat die Eisenchloridauflösung mit der Goldchloridauflösung viele Ähnlichkeit, und wenn die Goldauflösung vollkommen mit Kali gesättigt und dann erhitzt wird, so setzt sich ein gelbbrauner Niederschlag daraus ab in der Gestalt sehr lockerer Flocken, welche im Ansehen dem Eisenoxyd (Eisenoxydhydrat) vollkommen ähnlich sind.

Eine Auflösung des Eisenchlorids in alkoholhaltigem Äther ist unter den Namen Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosum s. martiatus, Aether sulphurico-alcoholicus oxydulato-ferrarius, Tinctura nervina Bestuchessii, Liquor anodynus martialis (Eisenhaltiger Ätheralkohol, Camotle's Goldtropfen) officinell. Man bereitet dieses Arzneimittel auf die Weise, daß man 1 Theil an der Luft zerflossenes Eisenchlorid oder 1 Theil des nach der Preuß. Pharmac. bereiteten Liquor ferri muriatici oxydati in einem gut zu verschließenden Glas mit 2 Theilen reinem Schwefeläther anhaltend und so lange schüttelt, bis der Äther eine gelbe Farbe angenommen, und die Eisenauflösung größtentheils die Farbe verloren hat. Oder man löst 1 Theil trockenes oder krystallisirtes Eisenchlorid nach und nach in 4 Theilen Schwefeläther durch anhaltendes Schütteln auf und trennt dann in beiden Fällen den eisenhaltigen Äther von der unten stehenden Flüssigkeit oder von dem Unaufgelösten durch behutsames Abgießen oder Filtriren. Der so erhaltene Eisenchlorid haltende Äther wird mit 2 Theilen Alkohol vermischt und in verschlossenen, weißen, etwas hohen, engen Gläsern so lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die Flüssigkeit alle Farbe verloren und völlig wasserklar geworden ist, worauf man sie an einem zuweilen von der Sonne beschienenen Ort aufbewahrt. Das in Äther aufgelöste Eisenchlorid erleidet durch den Einfluß der

Sonnenstrahlen eine Reduction zu Eisenchlorür, wobei das ausgeschiedene Chlor mit dem Alkohol Salznaphtha erzeugt. Wird die gebleichte Flüssigkeit an einem dunklen Ort aufbewahrt, und werden die Gefäße öfters geöffnet, so färbt sie sich allmählig wieder schön goldgelb, indem durch den Sauerstoff der Luft wieder Chlor in Freiheit gesetzt und das Chlorür in Chlorid zurückgeführt wird; sie kann jedoch wiederholt gebleicht werden.

Der eisenhaltige Ätheralkohol ist, frisch bereitet, farblos, nach einiger Zeit aber gelblich werdend von angenehmem, erquickendem Geruch und einem stark zusammenziehenden eisenartigen Geschmack. Ätzkalilauge damit geschüttelt muß einen weißen oder grünlichweißen, aber keinen gelben Niederschlag veranlassen. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich zuweilen krystallisirtes Eisenchlorür daraus ab. Ist seine Farbe braungelb oder rothbraun, so ist er gar nicht oder nicht gehörig gebleicht, und der durch Ätzlauge hervorgebrachte Niederschlag ist dann mehr oder weniger gelb oder gelbroth. Eine etwaige Verunreinigung durch Kupfer gibt sich durch den braunen Niederschlag zu erkennen, den Schwefelwasserstoffgas in der mit wenig Salzsäure versetzten Tinctur hervorbringen würde.

Dieses Arzneimittel wurde von seinem Erfinder Bestucheff lange Zeit als Geheimmittel zu einem sehr hohen Preise verkauft. Man glaubte lange, es enthalte Gold, bis die russische Kaiserin Katharina das Geheimniß den Erben Bestucheffs abkaufte und die Bereitung bekannt machen ließ. Die Originalvorschrift war äußerst umständlich und langwierig, indem das Eisensalz aus einem Gemenge von Schwefelkies oder statt dessen Roßschwefel und Quecksilbersublimat durch öfters wiederholte Sublimationen dargestellt wurde.

Salmiak und Eisenchlorid gehen zusammen eine Verbindung ein, die als Arzneimittel unter der Benennung Eisensalmiak, Ammoniumeisenchlorid, eisenhaltiges salzsaures Ammoniak (Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum, Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto ferri, Murias Ammoniae et Oxydi ferri, Flores salis ammoniaci martiati) aufgenommen worden ist. Die ursprüngliche Bereitungsart des eisenhaltigen Salmiaks ist folgende: 1 Theil Eisenfeile oder Eisenkalk, vermische man mit 16 Theilen Salmiak, befeuchte das Gemeng mit einigen Tropfen Wasser, schütte es dann in einen Kolben, welcher nachher mit einem Helm und Vorlage zu verbinden ist, und setze jenen in eine Sandkapelle. Es wird nun anfangs gelindes Feuer gegeben, dasselbe aber nach und nach bis zum Rothglühen der Kapelle verstärkt, und so lange damit angehalten, als noch ein Sublimat aufsteigt. Nachdem die Gefäße erkaltet sind, findet sich in der Vorlage etwas Ammoniak, im Kolben aber der Sublimat, der verschiedentlich gefärbt vom Hochgelben bis zum Hellgelben erscheinen wird. Man nimmt denselben heraus und hebt ihn, vorher gleichförmig unter einander gerieben, in verstopften Gefäßen unter obigem Namen auf. In dem Kolben findet sich als Rückstand etwas basisches Eisenchlorid, das an einem feuchten Orte theilweise zu Eisenöl zerfließt. Das Eisen zersetzt hiebei einen kleinen Antheil Salmiak, verbindet sich mit dem Chlor dessel-

ben zu Eisenchlorid, das nun mit dem unzersetzten Antheil Salmiak zu einer Doppelverbindung sublimirt. Das in Freiheit gesetzte Ammonium zerfällt in Wasserstoffgas und Ammoniak, welches letztere von dem vorhandenen Wasser aufgelöst und in die Vorlage übergeführt wird. Bei Anwendung des Eisenoxyds wird dieses durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu Eisen reduzirt, und so ebenfalls Eisenchlorid gebildet.

Nach der preuß. Pharmac. soll der eisenhaltige Salmiak auf nassem Wege durch Krystallisation bereitet werden. Zu diesem Zweck löse man 8 Unzen gereinigten Salmiak und 1½ Unzen Eisenchloridauflösung (Liquor ferr. muriat. oxydat.) in einer hinreichenden Menge dest. Wassers auf, verdunste dann die vorher filtrirte Auflösung in einer Porzellanschale bei gelindem Feuer und überlasse sie an einem kühlen Ort der Krystallisation. Mit der von den Krystallen abgegossenen Lauge wird dann die Operation des Verdunstens und Krystallisirens so lange wiederholt, als deutliche Krystalle erhalten werden. Diese Methode ist zuerst von Roloff (Berlin. Jahrb. für die Pharm. 1804. S. 259) angegeben worden; die Krystalle, die man bei Befolgung dieser Vorschrift erhält, besitzen eine pommeranzengelbe oder feuerrothe Farbe und müssen, nachdem sie auf Fließpapier getrocknet und zerrieben worden sind, in einem mit einem Glasstöpsel gut verschlossenen Glase an einem dunklen Orte aufbewahrt werden. Nach Geiger (s. Handb. der Pharmac. 3te Aufl. S. 483) krystallisirt der Eisensalmiak in dunkelrothen Krystallen, wenn man 1 Th. trocknes Eisenchlorid in der kleinsten Menge Wasser auflöst, mit 3 Th. Salmiak und 6 Theilen Wasser bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit um ⅓ verdunstet und ganz langsam erkalten läßt. Aus der von den Krystallen abgegossenen Lauge krystallisirt auf vorherigen Zusatz von etwas Salmiak noch mehr Eisensalmiak. Die Krystalle können von der anhängenden Lauge durch Abspühlen mit Weingeist befreit werden. Sehr schöne Krystalle werden erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung des Salzes in ein hohes Cylinderglas bringt und das Glas mit Blase verbindet. Die Ursache liegt in der hohen Flüssigkeitssäule; die Vergrößerung der Krystalle geschieht von oben, indem die obern Schichten schwerer werdend sich hinabsenken, von den untern abgekühlt werden und ihre Salztheile langsam ausscheiden. Cupr. ammon. Sulph. so wie Kali acetic. krystallisirt auf diese Weise ebenfalls sehr schön. Je gleicher sich die Temper. der Lösung nach einmal geschehener Abkühlung bleibt, desto schöner werden die Krystalle (Mulder im Archiv der Ph. I. S. 282).

Der Eisensalmiak gehört zu denjenigen Doppelsalzverbindungen, deren nächste Bestandtheile nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen verbunden sind; daher seine Zusammensetzung nicht immer gleich ist. Selbst die dunkelrothen Krystalle enthalten kaum 2 PE. Eisenchlorid. Die Verwandtschaft beider Salze zu einander ist überhaupt so schwach, daß sie schon durch Umkrystallisiren getrennt werden können, wo reiner Salmiak anschießt und das Eisenchlorid in der Auflösung zurückbleibt. Berzelius hält daher dieses Salz nicht für ein wirkliches Doppelsalz, sondern nur für eine gleichzeitige Krystallisation beider

Salze. Von gleichförmiger Beschaffenheit kann daher dieses Präparat nur durch Abdampfen der mit Eisenchlorid vermischten Salmiakauflösung bis zur staubigen Trockne gewonnen werden. Buchholz schreibt dazu vor, die Auflösung von 1 Theil Eisenchlorid und 16 Th. Salmiak in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit einem Spatel von Porcellan oder Glas bis zur vollkommenen Trockne abzudampfen, und das so erhaltene trockne Salz im fein zerriebenen Zustande in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossenen Glase aufzubewahren. Trautwein (Schw. Jour. für Ch. u. Ph. 31. B. S. 71) erhielt, als er 10 Th. krystallis. Chlorammonium mit 9 Theilen Liq. ferr. mur. oxydat. zusammengerieben und das Gemeng zum Abtrocknen an die Sonne gestellt hatte, einen vom Gelbrothen in das Hochrothe übergehenden eisenhaltigen Salmiak, der an Schönheit den sublimirten übertraf. Körte (phar. Erfahr. S. 12) stellt den eisenhaltigen Salmiak auf eine wohlfeile Weise dadurch dar, daß er 1 Theil fein präparirten Blutstein, welcher fast ganz reines Eisenoxyd ist, in einer geräumigen Porcellanschale im Sandbade mit 2 Theilen Salzsäure erhitzt, nach erfolgter Auflösung eine hinreichende Menge Wasser und 12 Theile Salmiak hinzusetzt, wenn alles gelöst ist, noch heiß filtrirt und krystallisiren läßt. Dörffurt empfiehlt, das nach seiner Methode dargestellte sublimirte Eisenchlorid zur Bereitung des eisenhaltigen Salmiaks anzuwenden, indem man zu 15 Theilen gestoßenen Salmiak die mit 2 Th. dest. Wasser bereitete helle Auflösung eines Theils Eisenchlorids setzen, beide innig vermischen und dann in einem Glasmörser auf dem Stubenofen wieder trocknen und das so gewonnene trockne Salz aufbewahren soll.

Der Eisensalmiak erscheint im sublimirten Zustande als eine strahlige, ungleich hell- und dunkelbraun- oder gelbgefärbte Masse, zur Trockne abgedampft aber als ein orangegelbes, leicht feucht werdendes Pulver. Im krystallisirten Zustande ist er ziemlich luftbeständig; dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird er bläßer von Farbe, bekommt jedoch die vorige im Dunkeln wieder, verflüchtigt sich in angemessener Hitze völlig und ist in 3 Theilen Wasser, auch im Alkohol auflöslich; bleibt bei seiner Auflösung im Wasser ein Rückstand, so enthielt das Eisenchloridsalz basisches Eisenchlorid beigemengt, oder es hat sich ein solches durch zu starke Hitze bei der Verdampfung erst erzeugt. Der Eisensalmiak besitzt einen safranartigen Geruch und einen stechenden und zusammenziehenden Geschmack. Mit Ammoniak gibt die Auflösung desselben einen rothbraunen Niederschlag; sie wird durch alle Aufgüsse und Abkochungen adstringirender Pflanzenstoffe schwarz gefällt.

Ein gut bereiteter Eisensalmiak muß die eben beschriebenen Eigenschaften besitzen, keine freie Salzs. enthalten, in welchem Fall sonst an einer mit Ätzammoniak befeuchteten und über das Präparat gehaltenen Glasröhre weiße Dämpfe entstehen, und seine Auflösung darf auf zugesetztes rothes Cyaneisenkalium keine blaue Farbe annehmen, sonst ist es mit Eisenchlorür vermischt. Ein Kupfergehalt zeigt sich auf die bei Eisenchlorid angegebene Probe, so wie auch dadurch, daß Schwefelwasserstoffgas in der mit etwas

Salzsäure versetzten Auflösung des Salzes einen braungefärbten Niederschlag erzeugen würde.

Mit Alkohol gibt der Eisensalmiak eine goldgelbe Tinktur, die angezündet mit hellgelber Flamme brennt und mit der Parazelzius'schen oder Mynsicht'schen goldfarbnen Eisentinktur ziemlich übereinkommt.

Hydrargyrum muriaticum. Chloretum Hydrargyri. Salzsaures Quecksilber. Chlorquecksilber.

Mit dem Chlor verbindet sich das Quecksilber mit Hülfe der Wärme leicht und unmittelbar zu Quecksilberchlorür und Chlorid.

Das Quecksilberchlorür, salzsaures Quecksilberoxydul, versüßtes Quecksilber, (Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis, Murias Oxyduli Hydrargyri mitis, Calomel, Panacea mercurialis) scheint bereits im 4ten Jahrhundert bekannt gewesen zu seyn (Schw. Journ. 6. B. S. 360); doch spricht erst Beguin und Croll im 17. Jahrhundert von dessen Bereitung. Es wird gebildet, wenn bis zum Sieden erhitztes Quecksilber einem schwachen Strom von Chlorgas ausgesetzt, oder wenn ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilber der Sublimationshitze unterworfen wird, so wie beim Zusammenbringen des Quecksilberoxyduls mit Salzs. oder eines Quecksilberoxydulsalzes mit einer Auflösung eines Chlor-Alkalimetalls. Es findet sich auch natürlich, jedoch selten als Quecksilberhornerz, in Gemeinschaft mit metallischem Quecksilber. Die wässerige Salzsäure selbst äußert keine Einwirkung auf das metallische Quecksilber.

Die gewöhnlichste Bereitung des Quecksilberchlorürs (Calomels) ist folgende: 4 Theile Quecksilberchlorid (ätzender Quecksilbersublimat) werden mit 3 Theilen reinem metallischen Quecksilber in einem steinernen Mörser so lange zusammengerieben, bis alle metallischen Quecksilbertheilchen verschwunden, und das Ganze in eine graue pulverige Masse verwandelt worden ist. Damit das für den Arbeiter sehr nachtheilige Stäuben bei diesem Zusammenreiben vermieden werde, befeuchte man das Gemenge während des Reibens zuweilen mit etwas Alkohol und lasse es nachher bei gelinder Wärme wieder trocken werden. Das trockne Pulver vertheile man nun in mehrere 12 bis 16 Unzen haltige Medizingläser, die von gleichartiger Beschaffenheit und nicht allzu dick sind, auch eine etwas weite Öffnung haben, so daß die Masse höchstens den dritten Theil des Raums im Glase einnimmt, oder man kann auch statt der Medicingläser Sublimirkölbchen von dünnem gut gekühltem grünem Glase wählen, die aber ebenfalls nur bis zum 4ten, höchstens 3ten Theil mit dem Pulver angefüllt werden dürfen. Die Gläser werden nun in eine gut ziehende Sandkapelle so eingesetzt, daß nur 1 Zoll hoch Sand unter jedem Glase bleibt und dann letztere so weit mit Sand umgeben, das etwa nur der vierte Theil ihrer Höhe unbedeckt bleibt. Jetzt schreite man zur Sublimation, gebe aber anfangs nur gelindes Feuer, und erst, wenn die letzten Antheile von Feuchtigkeit, welche dem Pulver noch anhängen, verdunstet sind, verstärke man das

Feuer stufenweise so weit, daß der Inhalt der Gläser anfängt sich zu verflüchtigen. Anfangs sublimirt ein graulicher, größtentheils aus metallischem Quecksilber bestehender Anflug, sich in dem obersten Theil des Glases ansetzend, und man muß nun die Mündung der Gläser mit einem leicht passenden Kreidenstöpsel verschließen, auch den Sand von der obern Hälfte der Gläser wegnehmen, damit das Anlegen des jetzt aufsteigenden Dampfes an diesem Theil erfolgen könne. Das Feuer wird nun so lange gleichmäßig stark erhalten, bis der Boden des Sublimirgefäßes leer und glühend erscheint. Während der Sublimation ist bisweilen der Stöpsel zu lüften, und wenn eine Mündung durch den aufsteigenden Sublimat sich etwa verstopft haben sollte, so ist sie wieder mit einem Drahte zu öffnen, weil sonst leicht ein Zerspringen des Glases erfolgen könnte. Nach beendigter Sublimation ziehe man die Gläser noch heiß aus dem Sande, sie dann sogleich an den Stellen, wo sich der Sublimat angesetzt hat, mit einem nassen Schwamm berührend, damit das Glas Risse bekomme, und sich nach dem Erkalten der Sublimat leicht ablösen lasse. Den grauen, an den obern Stellen des Glases sitzenden Anflug sondere man nebst denjenigen Theilen des unter diesen sitzenden Sublimats, die nach außen durch anhängende Quecksilbertheilchen beschmutzt sind, ab, sie zu einer neuen Sublimation verwendend, und zerreibe dann den übrigen aus derben Stücken bestehenden milden Quecksilbersublimat auf einem Präparirstein mit Wasser zu einem höchst feinen Pulver, so daß dieses, getrocknet und zwischen geglättetes Papier platt gedrückt, auch nicht im mindesten glänzende Punkte mehr erkennen lasse. Da aber dem versüßten Quecksilber leicht etwas Ätzsublimat beigemengt seyn kann, so ist es nothwendig, dieses im fein zerriebenen Zustande mit vielem kochenden Wasser so lange auszuwaschen, bis letzteres auf Zinnchlorür nicht mehr im mindesten wirkt, oder noch besser, das versüßte Quecksilber mit Alkohol auszukochen, der den Ätzsublimat leichter, als das Wasser, auflöst, es hierauf im Schatten zu trocknen und aufzubewahren. Das versüßte Quecksilber mit Zusatz von etwas Salmiak auszukochen, ist nicht anzurathen, weil dadurch eine theilweise Zersetzung des Präparats in Ätzsublimat und metallisches Quecksilber herbeigeführt wird, wo zwar der Sublimat gelöst bleibt, das versüßte Quecksilber aber mit fein zertheiltem Quecksilber verunreinigt wird. Um das Präpariren zu beschleunigen, hat Oswald vorgeschlagen, das Schlemmen zu Hülfe zu nehmen. Da in den meisten Apotheken sich kein Reibstein findet, so wird das Feinreiben des versüßten Quecksilbers in einem gewöhnlichen Mörser vorgenommen, wo aber diese Arbeit sehr ermüdend ist wenn man nicht eine Anstalt macht, wie man sie ungefähr zum Chocoladereiben hat. Man befestige dazu in der Wand einen eisernen Ring, der sich in einem Stiel endigt, auf die Art, daß sich durch den Ring eine Stange stecken läßt, in deren unteres ausgehöhltes Ende die Mörserkeule eingeschoben werden kann. Die Stange muß etwa 8mal so lang seyn, als die Pistille, und wird an dem ausgehöhlten Ende noch mit einem metallenen Ringe umgeben, damit sie durch das Hineinschieben der Pistille nicht platzt. Der Mörser wird dann auf einen Tisch rc. ge-

stellt, so daß, wenn die Pistille im Mörser spielt, das obere Ende der Stange nur einige Zoll über den eisernen Ring hervorragt. Die meisten Pharmacop. verlangen, daß das erhaltene Präparat einer nochmaligen Sublimation unterworfen werden soll; indeß ist diese, wenn die Arbeit gut geleitet wurde, unnöthig und nur dann vorzunehmen, wenn das versüßte Quecksilber noch abgesonderte Theile von metallischem Quecksilber und Sublimat eingemengt enthält, was gewöhnlich dann der Fall ist, wenn das Quecksilber und der Sublimat, nach Hagens Vorschrift, unvermengt in das Sublimirgefäß zusammengeschüttet und dann sublimirt wird.

Eine andere Methode, das Calomel durch Sublimation darzustellen, ist folgende: 2 Theile gereinigtes Quecksilber übergieße man in einer gläsernen Retorte mit gleicher Menge Vitriolöl, bringe die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage unlutirt an und gebe so lange Feuer, bis alles in der Retorte Befindliche in eine weiße Masse verwandelt, und keine übergehende Feuchtigkeit mehr zu bemerken ist. Das so erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxyd reibe man mit 1½ Theilen gereinigtem Quecksilber in einem Mörser bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen zusammen, setze zu dem Gemenge 2⅛ völlig trocknes verprasseltes Kochsalz es durch Reiben damit vereinigend, und unterwerfe es auf die vorangezeigte Art der Sublimation. Beide Salze, das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Kochsalz, sind aber vor ihrer Mengung möglichst scharf auszutrocknen; denn sonst entbinden sich viele dem Arbeiter sehr nachtheilige salzsaure Dämpfe.

Nach Trautwein (Schw. Journ. B. 31. S. 72) erhält man das Calomel immer von dem schönsten durchsichtigen kampferartigen Ansehen und höchst rein, wenn die zusammengeriebene aus 7 Theilen metallischen Quecksilber und 10 Theilen Sublimat zu fertigende Masse heiß verquickt, d. i. einige Stunden (bei kleinern Mengen ist so lange Zeit nicht erforderlich) einer nicht ganz an das Sublimirfeuer gränzenden Hitze ausgesetzt, hierauf die weißgelblichte (nicht graue) Masse, die eigentlich schon Calomel ist, aus dem Gefäße genommen, zerrieben, und so erst in Kolben der eigentlichen Sublimation unterworfen wird. Nach Jevel und Henry, dem Sohn, läßt sich das Calomel auf's feinste zertheilen, wenn die sublimirenden Dämpfe desselben in einen Ballon, worin Wasser enthalten ist, geleitet werden, während zu gleicher Zeit Wasserdämpfe von der andern Seite in den Ballon treten, wo dann das Präparat durch die Wasserdämpfe höchst fein zertheilt in das Wasser des Ballons niederfällt.

Auch auf nassem Wege läßt sich das versüßte Quecksilber nach der von Scheele (s. dessen phys. chem. Schr. 2. B. S. 163) zuerst gegebenen Vorschrift durch Präcipitiren einer mit Wasser verdünnten sauren salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung mit Kochsalz darstellen. Buchholz, Geiger, Chenevia rc. haben diese Methode zu verbessern gesucht. Die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung bereitet man entweder durch Übergießen des reinen Quecksilbers mit mäßig starker Salpetersäure und längeres Stehenlassen, wo

Ggi

Quecksilbersalpeter in Krystallen anschießen wird, der dann in mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser aufzulösen ist, oder man digerirt 9 Th. reines Quecksilber mit 8 Theilen reiner Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 sp. G. so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird, und setzt die Digestion bei erhöhter Temperatur noch eine Zeitlang fort, bis die Flüssigkeit anfängt, sich schwach gelb zu färben, aber noch unaufgelöstes Quecksilber vorhanden ist. Die Quecksilberauflösung ist nun mit der 10- bis 15fachen Gewichtsmenge destill. Wasser zu verdünnen, und ihr, wenn sie dadurch getrübt werden sollte, tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange Salpetersäure zuzusetzen, bis sie wieder ganz hell und durchsichtig geworden ist. Sie wird hierauf in einen geräumigen Glaskolben oder steinernen Topf geschüttet, und ihr so lange eine kochendheiße Auflös. von 9 Th. Kochsalz in 300 Th. destill. Wasser zugesetzt, als ein weißer Niederschlag erscheint, den man mit der überstehenden Flüssigkeit noch einige Stunden unter öfterm Umrühren digerirt, hierauf mit kochendem destill. Wasser aufs sorgfältigste auswäscht und endlich auf einem Filter im Schatten trocknet. Hauptsache zum guten Gelingen der Arbeit ist es, daß die salpetersaure Auflösung etwas freie Säure enthalte, damit nicht zugleich basisches salpetersaures Salz gebildet werde und mit dem Calomel niederfalle. Enthält die salpetersaure Quecksilberauflösung außer dem Oxydulsalz auch Oxydsalz, welches jedoch nur dann der Fall seyn wird, wenn man zur Auflösung des Quecksilbers weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, so entsteht gleichzeitig beim Vermischen der Auflösung mit Kochsalz auch ätzender Sublimat, der aber aufgelöst bleibt; er kann aus der von dem Niederschlag getrennten, filtrirten Auflösung durch Ätzammoniak als weißer Quecksilberniederschlag gefällt und als solcher benutzt werden. Man kann auch die Quecksilberlösung statt mit Kochsalz mit Salmiakauflösung niederschlagen, wie neuerdings Martius (Annal. d. Ph. S. 197) wieder empfohlen hat, wodurch nach dessen Meinung einer Verunreinigung des Präparats mit basisch salpetersaurem Quecksilbersalz am besten vorgebeugt werde, da Salmiak und salpetersaures Quecksilberoxydul eine leicht lösliche Trippelverbindung eingehen. Da aber Martius die Salmiaklösung zur Erreichung dieses Zwecks im Überschuß zu nehmen vorschreibt, der Salmiak aber unter allen Umständen und selbst in der Kälte nach Simon (Buchn. Rep. II. p. 145) zersetzend auf das Calomel einwirkt, Kochsalzauflösung aber keine Veränderung auf dasselbe ausübt, so ist es jedenfalls sicherer, die Quecksilberoxydullösung mit Kochsalz, und nicht mit Salmiak niederzuschlagen. Ich glaube überhaupt mit Macquer, Westrumb und andern ältern Chemikern, daß es besser wäre, bei Bereitung der Medikamente lieber die ältesten Methoden zu befolgen, als die neuesten zu wählen, sobald jene nur nicht gegen die Gesetze einer vernünftigen Chemie verstoßen. Das auf nassem Wege bereitete Calomel, so wie das nach Jevel und Henry präparirte, ist wegen der äußerst feinen Zertheilung von weit heftigerer Wirkung, als das auf trocknem Wege gewonnene und auf einem Reibstein zerriebene Calomel. Martius (am angeführten Ort) erinnert zwar dagegen, daß sich diese Angabe auf

keine bestimmten Versuche stütze, und daß Dr. Jäger im klin. Institut zu Erlangen von dem auf nassem Wege bereiteten Calomel keine heftigere Wirkung beobachtet habe; allein andere Ärzte fanden das Gegentheil und behaupteten, daß es vorzüglich bei Kindern heftiger einwirke und seine Wirkung früher, aber weniger genügend, beendigt sey, als bei dem durch Sublimation dargestellten Präparat. Buchner (Rep. 12. B. S. 157 Anmerk.) untersuchte einmal ein auf nassem Wege bereitetes Calomel und fand es mit basisch salpeters. Quecksilberoxydul verunreinigt, und vor Kurzem hat Winkler (Rep. 48. B. S. 265) dieß aufs neue bestätigt; denn als er eine mit Säure stark angeschwängerte salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung mit einer Kochsalzauflösung zersetzte und das ausgeschiedene Calomel so lange mit Wasser ausgewaschen hatte, bis das Ablaufende keinen Quecksilbergehalt mehr zeigte, so blieb dennoch beim Sublimiren der ganzen Menge Calomels (aus 4 Pfund Quecksilbersalz bereitet) gegen 1 Drachme rothes Quecksilberoxyd zurück; auch war bei der Sublimation deutlich die Entwicklung von salpetriger Säure zu bemerken. Hopf (B. Repert. n. R. S. 64) will jedoch bei der Sublimation des nach Martius Angabe bereiteten Calomels weder salpetrigsaure Dämpfe noch einen Rückstand von Quecksilberoxyd bemerkt haben; er empfiehlt diese Darstellungsweise auch noch deshalb, weil, wenn sich auch Quecksilberchlorid in der Auflösung befinde, dieses durch Versetzen mit kohlensaurem Natrum als weißer Präcipitat gewonnen werden kann. Dieß ist aber auch der Fall bei der Fällung mit Kochsalz, wo der aufgelöste Sublimat bei Zusatz von Ätzammoniakflüssigkeit als weißer Präcipitat niederfällt.

Das Quecksilberchlorid (Sublimat) besteht aus 1 At. Quecksilber und 2 At. Chlor; wird ihm nun noch 1 At. Quecksilber dargeboten, so verbindet es sich damit in höherer Temperatur zu Quecksilberchlorür, das, sich in Dampf verwandelnd, an dem obern Theil des Sublimirgefäßes zu einer krystallinischen Rinde sublimirt, wobei, wenn der Sublimat mit Eisenoxyd verunreinigt ist, dieses mit röthlicher Farbe auf dem Boden des Gefäßes zurückbleibt. Kochsalz und schwefelsaures Quecksilberoxyd zerlegen sich gegenseitig zu Glaubersalz und Sublimat, letzterer verbindet sich aber im Augenblick seines Entstehens mit dem metallischen Quecksilber zu Chlorür, welches, da es flüchtig ist, aufsteigt, während das Glaubersalz als ein feuerbeständiger Stoff zurückbleibt. Bei der Bereitung des Calomels auf nassem Wege treten der Sauerstoff und die Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit dem Natrium des Kochsalzes zu salpetersaurem Natrum zusammen, während das Quecksilber des ersten sich mit dem Chlor des letzten zu Calomel verbindet. Unter Calomel verstanden die älteren Chemiker ein 6mal mit Zusatz von Quecksilber sublimirtes Quecksilberchlorür, glaubend, es dadurch zu verbessern, so wie sie das 9mal ohne Zusatz von Quecksilber sublimirte Chlorür Panacea mercurialis nannten. Wenn auch durch die wiederholten Sublimationen das Präparat nicht, wie behauptet wird, zum Theil wieder in Sublimat übergeht, so ist doch nicht wohl einzusehen, daß es dadurch in seinen Eigenschaften verändert werde. Indessen behaupteten die Ärzte der Vorzeit, daß das Quecksilberchlorür durch

wiederholte Sublimation, ohne Zusatz von metallischem Quecksilber, ein Präparat gebe, das, anstatt zu lariren, schweißtreibend wirke.

Das sublimirte Quecksilberchlorür ist eine strahlige krystallinische, glänzende, weiße oder gelblichweiße durchscheinende Masse, die nur dann graulich gefärbt aussieht, wenn sie noch metallisches Quecksilber eingemengt enthält, oder es bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, geschoben 4seitige, mit 4 ungleichen Flächen zugespitzte Säulen, die bei stärkerer Hitze ein Zusammenschmelzen erlitten haben. Chevalier (Journ. d. Ph. 1824. S. 611) zeigte der pharmac. Gesellschaft in Paris Calomel vor, welches in Heraëdern krystallisirt war. Im fein zerriebenen Zustande stellt es ein gelblich weißes Pulver dar. Das auf nassem Wege bereitete Calomel ist ein weißes, nur unmerklich ins Gelbliche spielendes, zartes Pulver, welches durch starkes Pressen zu einer zusammenhängenden und selbst klingenden Masse vereinigt werden kann. Sein sp. Gew. ist 7,176. Mit einem harten Körper geritzt, gibt das sublimirte Calomel einen hellgelben Strich; wird es im Finstern gestoßen oder zerbrochen, so leuchtet es, wie der auf ähnliche Weise behandelte Zucker und gibt ein blitzähnliches Licht. Nach Ferrari (Phar. C. B. 1831 S. 481) findet das Leuchten aber nur bei den compaktern Stücken desselben statt, von den Broden desselben namentlich die Theile, welche nahe am Umfang zu liegen. Am Sonnenlichte färbt es sich dunkel und schwärzt sich. Schon unter der Glühhitze verdampft es, ohne zuvor zu schmelzen. Wird nach Martius (am angef. Ort) ein Stückchen durch Sublimation bereitetes Quecksilberchlorür aufs neue in einem Glasröhrchen erhitzt, so röthet der aufsteigende Sublimat Lakmus, welche Erscheinung noch schneller bei dem auf nassem Wege bereiteten eintritt. Martius vermuthet, daß diese Wirkung vielleicht durch geringe Beimengungen organischer Stoffe bedingt sey, welche eine Erzeugung von Salzsäure durch Zersetzung des Chlorürs veranlassen. Das Chlorür wird wieder in Chlorid verwandelt, wenn man, wie Anthon (Rep. n. R. II. 373) gezeigt hat, 1½ Theile Quecksilberchlorür, 1½ Th. Kochsalz und 2 Theile saures schwefelsaures Kali in fein zerriebenem Zustande zusammenmengt und sublimirt. Das versüßte Quecksilber ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ganz unauflöslich und nur durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser in geringer Menge darin auflöslich, indem es in Sublimat und Quecksilberoxyd verwandelt wird, daher auch der nicht aufgelöste Antheil des versüßten Quecksilbers grau gefärbt erscheint. Schon Rovelle und Bergmann behaupteten die Auflöslichkeit des Calomels im Wasser, und Peschier (Trommsd. Jour. n. R. 5. B. S. 33) gibt an, daß 192 Unzen dest. Wasser 20 Gran Calomel vollkommen auflösten. Salzsäure äußert bei einer Temper. von 40—50° R. keine Einwirkung auf dasselbe; durch lang anhaltendes Kochen mit dieser Säure soll es aber in Chlorid und in Metall zersetzt und ersteres in der Säure aufgelöst werden. Chlor und Königswasser verwandeln es vollständig in Ätzsublimat; Salpetersäure aber in salpetersaures Quecksilberoxyd und in Sublimat. Vitriolöl mit Calomel erhitzt, erzeugt unter Entwicklung von schwef-

liger S. schwefels. Quecksilbersalz und Ätzsublimat. Jod wandelt es in Ätzsublimat und in Quecksilberjodür- oder jodid um; ähnlich verhält es sich zu Brom. Blausäure und blausäurehaltiges Wasser (Aqu. Ceras. — Lauoler. rc.) zerlegen es ebenfalls, bilden doppeltes Cyanquecksilber und Salzsäure unter Abscheidung vom metall. Quecksilber; Schwefel, Phosphor, und viele Metalle zersetzen es in der Hitze. Bei der Sublimation von Calomel mit Salmiak erhält man Quecksilber und eine sublimirte Verbindung von Salmiak und Quecksilbersublimat. Der Salmiak wirkt sehr zerlegend auf das Calomel ein, schon beim Zusammenreiben entweicht Ammoniak, wie ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen bemerken läßt, und noch deutlicher tritt diese Zersetzung hervor, wenn man Salmiak, Calomel und Wasser zusammen digerirt, und die Flüssigkeit alsdann filtrirt, wo in derselben durch Schwefelwasserstoffgas ein ziemlich intensiver schwarzer Niederschlag erscheint. Dem Salmiak ähnlich, aber schwächer, wirken nach Pettenkofer (Buch. R. 3. B. S. 40) Chlorkalium und Chlornatrium auf Calomel; jedoch ist diese Auflösung erst dann merklich, wenn die Auflösungen des Kochsalzes und Digestivsalzes so weit concentrirt werden, daß diese Salze krystallisiren könnten. Nach den Versuchen Simons (B. Rep. u. R. 2. Band. S. 152) äußert das Kochsalz im aufgelösten Zustande bei einer Temper. von 40—50° R. auf das Calomel durchaus keine Einwirkung und eben so wenig war eine Einwirkung oder Zersetzung desselben durch schwefelsaures Kali, Glaubersalz, Bittersalz, Weinstein und essigsaures Natrum zu bemerken. Essigsäure, mit Calomel digerirt, löste ebenfalls nichts davon auf. Bis auf Mönch und Gren, sagt Dörffurth (d. Apothekerb. 2. Th. S. 924), warnen fast alle Schriftsteller über die Heilmittellehre, es mit sauren Salzen, z. B. Weinsalz, Weinsteinsäure, oder beim Verdacht von Säure in den ersten Wegen zu geben und verbieten bei dessen Gebrauch den Genuß saurer Nahrungsmittel gänzlich; allein keins dieser Salze und der übrigen Neutralsalze, mit Ausnahme des Salmiaks, ja selbst nicht einmal die Salzsäure und Essigsäure sind im Stande, die Umänderung des Calomels in Ätzsublimat (wenn nicht die Temperatur über den Kochpunkt des Wassers steigt) zu bewirken, treten aber doch auf den Genuß von sauren Speisen bei Patienten, die Calomel gebrauchen, Leibschneiden und Durchfall ein, so haben diese Zufälle in einer ganz andern dynamischen Wirkung ihre Quelle. Nur vor dem Salmiak ist dringend zu warnen; denn dessen starke Verwandtschaft zum Sublimat, mit dem es eine innige Verbindung zu Alembrothsalz eingeht, bestimmt das Calomel, einen Theil Quecksilber abzuscheiden und sich in Sublimat zu verwandeln. Goldschwefel und Kermes zerlegen es schon durch Reiben, vollständiger beim Kochen mit Wasser, wobei Chlorantimon und Schwefelquecksilber gebildet werden. Das aus Calomel und Goldschwefel bestehende Pulv. alter. plum. darf daher nicht vorräthig gemengt in den Apotheken aufbewahrt werden. Mit fetten Ölen gekocht, bildet es eine pflasterartige Masse. Wässerige Alkalien nehmen Chlor aus dem Calomel auf und geben ihren Sauerstoff an das Quecksilber ab, so daß Oxydul gebildet wird. Tröpfelt man Kaliauflö-

sung auf Calomel, so nimmt dieses eine braune Farbe an, wobei sich nach Donovan (Schw. Journ. 28. B. S. 286) basisches Quecksilberchlorid bildet, und Quecksilber metallisch ausgeschieden wird. Wird es mit einer hinreichenden Menge Ätzlauge oder Kalkwasser geschüttelt, so nimmt es eine schwarze Farbe an; Orydul scheidet sich aus und Chlorkalium oder Chlorcalcium bleibt in der Flüssigkeit. Nach Strohmeyer soll sich durch Zusatz von wenig Ätzlauge zu dem Calomel ein basisches Quecksilberchlorür erzeugen; ein solches behauptet auch Donovan (s. am angef. Ort) durch Kochen des Calomels mit vielem Wasser dargestellt zu haben. Davy sieht diese Produkte als Gemenge von Orydul mit unzersetztem Chlorür an. Die kohlensauren Alkalien zersetzen das Calomel auf ähnliche Weise, wie die reinen Alkalien. Kohlens. Kalkerde, mit Calomel trocken zusammengerieben, hat keine Einwirkung darauf; wird das Gemeng aber mit Wasser geschüttelt, so verändert sich ebenfalls die Farbe des erst weißen Bodensatzes in eine graue; es hat sich Orydul ausgeschieden, und in der Flüssigkeit ist Chlorcalcium enthalten. Reine und kohlensaure Magnesia verhalten sich unter denselben Umständen mit Calomel, wie die kohlensaure Kalkerde. Der Zusatz von Magnesia oder Conchä, als Säure absorbirende Mittel, wenn man Kindern Calomel reicht, hat den Nachtheil, daß dann auch aus einem Theil desselben Quecksilberorydul ausgeschieden wird. Die Seife wirkt durch ihr freies oder schwach gebundenes Alkali sehr zersetzend auf das Calomel, ersteres entzieht demselben Chlor und bedingt die Bildung von ölsaurem Quecksilberorydul. Zinnchlorür scheidet, am schnellsten bei Erhitzung aus dem Calomel metallisches Quecksilber ab, indem es in Zinnchlorid übergeht. Das Quecksilberchlorür (Calomel) besteht aus gleichen Atomen Quecksilber und Chlor, ist demnach in 100 Theilen aus 85,12 Quecksilber und 14,88 Chlor zusammengesetzt.

Das versüßte Quecksilber ist vorzüglich streng auf eine Beimischung von ätzendem Quecksilbersublimat zu prüfen. Die früher angewendete Probe, es mit Kalkwasser oder ätzendem Alkali zusammenzureiben, wo das Gemenge eine schwarze Farbe annimmt, ist nichts weniger, als entscheidend, denn ist nur eine geringe Menge Sublimat vorhanden, so wird die geringe Menge ausgeschiedenes Quecksilberoxyd durch die überwiegende Quantität des schwarzen Oryduls verdeckt und nicht bemerkbar gemacht. Eben so wenig kann auf Abwesenheit des Sublimats in dem Präparat geschlossen werden, wenn es, an Gold gerieben, dieses nicht weiß macht, da gut bereiteter, von Quecksilber freier Sublimat dieß ebenfalls nicht thut. Die beste und sicherste Probe ist diese, daß man das feingeriebene Calomel mit dem 6fachen seines Gewichts Alkohol oder Äther digerirt, oder damit bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und nun zu dem einen Theil derselben Kalkwasser oder Ätzlauge und zu dem andern Theil Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoffsäure setzt; ersteres, das Kalkwasser oder die Ätzlauge erzeugt mit dem Sublimat einen röthlichgelben, letztere dagegen einen schwarzgrauen Niederschlag. Entsteht auf Zusatz dieser Reagentien in der alkohol-

haltigen oder ätherhaltigen Abkochung des Calomels keine Farbenveränderung, so ist dasselbe als rein von Sublimat anzusehen. Eine andere einfache Probe, die kleinsten Mengen Calomel in Sublimat und umgekehrt zu entdecken, hat Anthon (B. Rep. n. R. 2. S. 328) angegeben. Man reibe etwas von dem zu untersuchenden Quecksilberchlorid oder Chlorür in einer Porzellanschale mit etwas Jodkalium zu einem grobkörnigen Pulver und befeuchte dieses mit einem Tropfen Wasser. Reines Quecksilberchlorür wird dabei eine gleichförmige grüngelbe Farbe annehmen, beigemengte Chloridtheile sich aber durch rothe Punkte zu erkennen geben; durch das Mikroskop sind die kleinsten Spuren zu entdecken. Bei Quecksilberchlorid muß eine rothe Masse entstehen, in der sich das Chlorür durch grüngelbe Punkte zu erkennen gibt. Enthält das Calomel freies metallisches Quecksilber, so besitzt es eine graue Farbe, und durch die Lupe sind kleine metallische Kügelchen wahrzunehmen; die graue Farbe kann aber auch durch das Sonnenlicht erzeugt worden seyn. Das auf nassem Wege dargestellte Präparat kann mit basischem salpeters. Quecksilberoxydul verunreinigt seyn. Dieses wird entdeckt, wenn man eine kleine Menge Calomel in einem kleinen Glaskölbchen erhitzt, wo sich salpetrigsaure Dämpfe entwickeln; letztere entstehen auch, wenn man auf ein solches verunreinigtes Präparat Vitriolöl gießt und das Gemenge erhitzt. Indessen wird, wie aus dem schon früher Vorgetragenen erhellt, das auf nassem Wege bereitete Calomel wohl stets eine geringe Beimengung von diesem basischen Salze enthalten. Fire Stoffe, die dem Präparat beigemengt seyn könnten, bleiben bei der Verflüchtigung desselben zurück.

Wird ein Gemenge aus 8 Theilen Calomel und 1 Theil Blattsilber oder Eisenfeile sublimirt, so liefert das erstere Gemenge Schröders silberhaltiges versüßtes Quecksilber (Mercurius dulcis lunatus Schroederi), und das letztere Hartmanns eisenhaltiges versüßtes Quecksilber (Mercurius dulcis martialis Hartmanni). Letzteres kann auch aus gleichen Theilen des Rückstandes von den eisenhaltigen Salmiakblumen oder absichtlich dazu bereiteten abgerauchten Eisenchlorid und Calomel aufgetrieben, am kürzesten aber durch bloßes Mengen aus 1 Theil sublimirten Eisenchlorid und 7 Theilen Calomel dargestellt werden.

Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Murias oxydi Hydrargyri corrosivus. Mercurius sublimatus corrosivus. Chloretum hydrargyricum. Bichloretum Hydrargyri. Salzsaures Quecksilberoxyd, ätzender Quecksilbersublimat. Quecksilberchlorid.

Das Quecksilberchlorid entsteht beim Verbrennen des Quecksilbers im Chlorgase, in welchem Gase sich die Dämpfe des kochenden Quecksilbers ent-

zünden und mit blasser Flamme verbrennen; desgleichen bildet es sich, wenn Quecksilberchlorür mit Königswasser erhitzt wird, oder wenn ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz in der Glühhitze auf einander wirken. Der Quecksilbersublimat war schon vor der Ankunft der Europäer in China bekannt; die Bereitung desselben ist zuerst von Geber im 8. Jahrhundert beschrieben worden. Im Jahr 1700 machte Kunkel seine Bereitungsmethode bekannt, die als die zweckmäßigste auch jetzt noch gewöhnlich befolgt wird. Nach derselben übergieße man in einer Retorte 12 Theile reines Quecksilber mit 20 Theilen Vitriolöl (wozu jedoch auch, wenn die Säure die gehörige Stärke besitzt, 15 Theile hinreichen werden), bringe die Retorte in ein Sandbad und lege eine Vorlage unlutirt vor. Man gebe im Anfange gelindes, nach und nach verstärktes Feuer; es entbindet sich schweflige Säure und zugleich geht das Hydratwasser der Schwefelsäure herüber, indem sich letztere als trockne Säure mit dem entstandenen Quecksilberoxyd zu schwefelsaurem Quecksilber verbindet. Das Feuer wird so lange unterhalten, bis keine übergehende Feuchtigkeit mehr bemerkbar ist, wo es dann zuletzt, um das Salz in möglichster Trockne zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verstärkt werden muß. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, das völlig trockne Quecksilber herausgenommen, in einem steinernen Mörser fein zerrieben und mit seinem gleichen Gewicht vorher recht gut ausgetrockneten fein zerriebenen Kochsalz innig gemengt, wobei man sich vor Stäuben zu hüten hat. Das Gemeng wird nun in einen gläsernen Kolben gebracht (in welchen man auch, um die Gefahr des Stäubens des trocknen pulverigen Gemenges beim Zusammenreiben zu vermeiden, die gepulverten Salze einzeln eintragen und durch sorgfältiges Schütteln des Kolbens bei verschlossener Öffnung innig vermengen kann), welcher so geräumig seyn muß, daß $\frac{2}{3}$ seines inneren Raums leer bleiben, derselbe hierauf in einer Kapelle bis über die Hälfte des Umfangs seiner Kugel mit Sand umschüttet und nun im Anfange sehr mäßiges Feuer gegeben, damit sich die Kugel gleichförmig erwärme, und solches dann allmählig bis zur schwachen Sublimationshitze verstärkt. Zuerst wird immer noch etwas Wasserdunst und salzsaures Gas entweichen, dann aber das Quecksilberchlorid dampfförmig auftreten und sich im obern Theile des Kolbens als eine anfangs lockere, nach und nach aber compakter werdende krystallinische Masse anlegen. Um das Verstopfen des Halses, dessen Mündung übrigens offen bleiben muß, zu verhüten, steckt man in den Kolben eine gläserne Röhre, die bis auf die im untern Theil des Kolbens befindliche Salzmasse reicht. Die Röhre wird bei zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen herausgezogen und wieder eingesenkt, wodurch immer eine Öffnung unterhalten werden muß. Gegen Ende der Arbeit ist die Hitze bis zum Glühen des Kapellenbodens zu verstärken und erst dann die Arbeit als beendigt anzusehen, wenn nichts mehr aufsteigt. Nach dem Erkalten wird das Sublimirgefäß zerbrochen, der im Halse und im obern Theile des Kolbens befindliche Sublimat herausgenommen, und derselbe in gläsernen oder porzellanenen Gefäßen aufbewahrt. Das am Boden befindliche Glaubersalz muß we-

gen möglicher Verunreinigung durch Ätzsublimat weggeworfen werden. Diese Arbeit ist allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einschlucken der Sublimatdämpfe bei nicht gehöriger Vorsicht ausgesetzt ist. Vollkommene Trockenheit des Gemenges ist vorzüglich nothwendig; denn dem nicht vollkommen trocknen schwefelsauren Quecksilber hängt nicht bloß Feuchtigkeit, sondern auch noch freie Schwefelsäure an, die, ehe noch die gegenseitige Zersetzung beider Salze erfolgt, aus dem Kochsalze Salzsäure in Dampfgestalt entbindet, welche nicht nur dem Arbeiter nachtheilig wird, sondern, indem sie Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich im obern kältern Theil des Kolbens in Tropfen ansammelt, die nun in den untern sehr heißen Theil des Kolbens zurückfallen, wodurch ein Zerspringen desselben bewirkt, und dadurch der ganze Arbeitsort mit giftigen Dämpfen angefüllt werden kann. Es ist auch die Sublimation unter einem gut ziehenden Schornstein vorzunehmen, wo dann die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe durch den Luftzug von dem Arbeiter entfernt werden. Man kann auch die Sublimation des Gemenges aus Kochsalz und schwefels. Quecksilber in einer weithalsigen Retorte vornehmen, die nur bis zum dritten Theil damit angefüllt worden, und mit welcher eine Vorlage, die etwas Wasser enthält, ohne Lutum verbunden ist.

Eine andere Methode, nach welcher der Quecksilbersublimat zuweilen in Fabriken dargestellt wird, ist folgende: Man löst Quecksilber in Salpetersäure heiß auf, verdampft die Auflösung bis zur Trockne, vermengt das trockne Salz mit gleichen Theilen bis zur Weiße gebranntem Eisenvitriol und trocknem Kochsalz, schüttet das Gemenge in eine geräumige Retorte mit angelegter Vorlage und unterwirft es dann auf die vor angezeigte Weise der Sublimation. Nach geendigter Arbeit findet sich in der Vorlage Salpetersäure, im Halse der Retorte aber ätzender Quecksilbersublimat.

Ein sehr einfaches Verfahren, den Quecksilbersublimat auf nassem Wege darzustellen, besteht darin, daß man rothes Quecksilberoxyd in Salzs. auflöst und die Auflösung entweder bis zur Krystallisation oder bis zur Trockne verdunstet.

Westrumb (Handb. der Apothekerk. 3. Ausg. 6te Abth. S. 300) bereitet den Ätzsublimat auf die Weise, daß er eine in der Wärme bereitete Auflösung des Quecksilbers so lange mit starker Salzsäure versetzt, bis der anfänglich entstehende weiße Niederschlag wieder aufgelöst ist. Die Auflösung gibt, in der Kälte stehend, ein Salz in langen biegsamen Nadeln, welches schnell mit etwas kaltem Wasser abzuwaschen und zwischen Löschpapier zu trocknen ist. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit gibt durch Abdampfen und Abkühlen noch mehrere Krystalle, die genau so zu behandeln sind. Das gewonnene Salz ist ätzendes Quecksilberchlorid, welches von dem durch Sublimation bereiteten nur in seiner äußern Form verschieden ist. Die zurückbleibende, nicht ferner krystallisirende Lauge besteht aus Salpetersäure, Salzsäure und etwas Quecksilbersalz.

Bei der Bereitung des Quecksilbersublimats nach der ersten Vorschrift aus einem Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz treten

der Sauerstoff und die Schwefelsäure mit dem Natrium des Kochsalzes zu Glaubersalz zusammen, und das dadurch in Freiheit gesetzte Chlor geht an das Quecksilber über, dieses in Chlorid verwandelnd, welches wegen seiner Flüchtigkeit in der Hitze dampfförmig aufsteigt und sich an dem kältern Theil des Sublimirgefäßes in fester Form verdichtet. Im 2ten Proceß entbindet die Schwefels. des Eisenvitriols aus dem Kochsalz Salzsäure, die das salpetersaure Quecksilbersalz in Quecksilberchlorid und Salpetersäure zersetzt; die anfangs an den Eisenkalk tretende Salpetersäure wird durch die Hitze wieder davon getrennt, geht in die Vorlage tropfbarflüssig über, und indem das Quecksilberchlorid sich sublimirt, bleibt das Eisenoxyd mit dem entstandenen Glaubersalz auf dem Boden des Sublimirgefäßes zurück. Werden Quecksilberoxyd und Salzsäure mit einander erhitzt, so tritt der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, das reduzirte Quecksilber aber mit dem freigewordenen Chlor der Säure zu Chlorid zusammen. Derselbe Erfolg findet statt, wenn zu dem aufgelösten Quecksilbersalpeter Salzsäure gesetzt wird, wo durch den Sauerstoff des Oxyds so viel Salzsäure sich in Chlor umändert, daß dieses mit dem Quecksilber die dem Quecksilberoxyde entsprechende Verbindungsstufe, d. h. das Quecksilberchlorid, darstellt. Die ersten Niederschläge, die beim Zugießen der Salzsäure zu der Quecksilbersalpeterlösung gewöhnlich entstehen, rühren von einem Antheil Oxydulsalze her, durch welches nur so viel Chlor frei gemacht wird, daß Calomel entsteht, welches als eine unlösliche Verbindung einen weißen Niederschlag bildet. Bei fernerem Zusetzen der Salzsäure wird dann durch die freigewordene Salpetersäure Chlor frei gemacht und das Calomel in Sublimat umgewandelt. Noch eine andere Bereitungsart des Sublimats, die sich auf die Zerlegung des schwefelsauren Quecksilberoxyds durch Kochsalz auf dem nassen Wege gründet, besteht darin, daß man in eine heiße Lösung von 8 Th. trocknem Kochsalz in der 8fachen Menge W. nach und nach unter beständigem Umrühren 18½ Theile trocknes schwefelsaures Quecksilber einträgt, das Ganze dann so lange digerirt, bis aller anfänglich gebildete gelbe Präcipitat verschwunden ist, hierauf die Flüssigkeit filtrirt und erkalten läßt, wo das salzsaure Quecksilberoxyd (Sublimat) in Krystallen anschießt.

Das sublimirte Quecksilberchlorid stellt eine schwere, weiße, durchscheinende Masse von spießig krystallinischem Bruch dar, deren sp. G. 5,14 beträgt. Es wird im Großen fabrikmäßig dargestellt und nur selten in den Apotheken bereitet. Aus den holländischen Fabriken erhalten wir dieses Salz in Schachteln von der Größe der Sublimirtöpfe (indem dort die Sublimation in irdenen mit einem Deckel versehenen Töpfen geschieht); aus den englischen, wo man es in weißgläsernen Kolben auftreibt, kommt es in kleinern, 12 bis 15 Pfund schweren Broden zu uns. Jetzt wird es auch sehr häufig in Deutschland fabrikmäßig bereitet. Das auf nassem Wege durch Krystallisation dargestellte Quecksilberchlorid krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, nadelförmigen oder plattgedrückten 4seitigen Prismen; aus einer alkoholischen Auflösung erhielt es Mitscherlich durch langsames Verdampfen in gut be-

stimmbaren Krystallen, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Diese letztere Krystallform erscheint vorzüglich ausgebildet, wenn man eine Lösung von Chlorzink mit Quecksilberchlorid sättigt und diese der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das reine Quecksilberchlorid schießt zuerst an; die davon abgegossene Flüssigkeit aber liefert durch weiteres Verdunsten ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Chlorzink oder, nach Bonstorff, chlorquecksilbersaures Chlorzink (Pogg. Annal, XVII. S. 248). Sowohl das sublimirte, als das krystallisirte Quecksilberchlorid (welches letztere ebenfalls kein Wasser enthält) ist an der Luft beständig, es schmilzt bei einer höheren Temper., kommt dann ins Kochen und verflüchtigt sich vollständig ohne Zersetzung, soll auch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verdunsten. Die Hitze, in welcher es sich sublimirt, ist niedriger, als die, bei welcher das Quecksilberchlorür aufsteigt. Sein Geschmack ist äußerst scharf widrig metallisch, sehr lange anhaltend und schon in kleiner Gabe als ein heftiges Gift wirkend, weshalb man sich auch bei dem Zerreiben desselben sehr vor dem aufsteigenden Staub in Acht zu nehmen hat. Es löst sich in 16 Th. kalten und 3 Th. kochenden Wassers, in 2½ Th. kalten und 1⅛ kochenden Alkohols und in 3 Th. kalten Äthers auf. Seine Löslichkeit in den beiden letzteren Flüssigkeiten wird durch Zusatz von Kampher, und seine Löslichkeit im Wasser durch Zusatz eines Chlormetalls sehr vermehrt. Die Lösung röthet Lakmus. Werden diese Auflösungen durch künstliche Wärme an freier Luft verdampft, so entweicht mit den Dämpfen eine kleine Quantität des Salzes, und diese nehmen einen eigenen scharfen Geruch an (die Verflüchtigung des Sublimats mit den Wasserdämpfen wird aber von Devergi [s. unten] widersprochen). Das Abdampfen einer Auflösung dieses Salzes muß daher stets unter einem gut ziehenden Schornsteine geschehen. Simon (Pogg. Ann. XXXVII. S. 553) fand, daß ohne Anwendung von Wärme durch bloßes Schütteln 6 Unz. 2 Dr. Kampher und 4 Unz. ℥j Sublimat mit 1 Unze Alkohol sich zu einem Gemisch verbinden, welches die Consistenz eines Mellago besitzt. Dabei erzeugt sich Calomel und die von diesem getrennte Flüssigkeit bleibt bei gewöhnlicher Temper. unverändert. In der verdünnten und filtrirten Flüssigkeit wiesen Reagentien den Sublimat unverändert nach. Versuche über das Verhalten des Sublimats zu Kampher und Ölen ohne Mitwirkung von Alkohol zeigten, daß der Sublimat von Kampher und solchen Ölen, in deren Zusammensetzung Kampher eingeht, nicht ohne Zersetzung gelöst, von kampherfreien Ölen aber gar nicht angegriffen werde. Die Sauerstoffsäuren zersetzen den Quecksilbersublimat nicht; von Salpetersäure wird er in der Hitze zwar leichter, als von Wasser aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Salzsäure löst ihn in der größten Menge auf, die kochend heiß gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse von perlmutterartigem Glanze, die aber schon in der warmen Hand wieder zerfließt. Diese Verbindung hält Berzelius für ein saures Salz. Der Luft ausgesetzt verwittert sie, den Überschuß von Säure verlierend, und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Die Sublimatauflösung setzt am Sonnenlichte nach einiger Zeit

Calomel ab und läßt Salzsäure und Sauerstoffgas (von Wasserzersetzung) frei werden. Schwefelwasserstoffgas bewirkt in geringer Menge einen weißen, in größerer einen schwarzen Niederschlag (s. Acid. hydrothion.). Zinnchlorürlösung bewirkt noch bei einer 40,000fachen Verdünnung eine schwarzgraue Trübung, von sich ausscheidendem metallischem Quecksilber. Phosphor und die meisten Metalle zerlegen den Sublimat sowohl in der Hitze, als auch auf nassem Wege. Eine blanke Kupfermünze, so wie Goldblättchen, die mit Zinnblättchen umwunden sind, nehmen in der Sublimatlösung liegend das Quecksilber auf, und erstere erhält durch Reiben Silberglanz. Wird die Auflösung des Sublimats in Alkohol angezündet, so bleibt, nachdem der Alkohol abgebrannt ist, mit Calomel vermengter Sublimat im Rückstande. Durch reine fixe Alkalien und alkalische Erden, so wie durch reine und kohlensaure Talkerde wird seine Auflösung zersetzt, und orangegelbes Quecksilberhydrat gefällt, welches letztere sich aber erst in dem Momente der Zersetzung dadurch bildet, daß der Sauerstoff der Base an das Quecksilber, das Chlor aber an die metallische Grundlage des Alkali oder der Erde geht. Ätzammoniak gibt einen weißen Niederschlag, den sogenannten weißen Quecksilberpräcipitat, bestehend aus Salmiak und Quecksilberoxyd. Doppelt kohlensaure fixe Alkalien fällen aus der Sublimatlösung weißes kohlensaures Quecksilberoxyd (?), das aber an der Luft bald eine braunrothe Farbe annimmt. Die einfach kohlensauren Alkalien erzeugen einen braunrothen Präcipitat, der aus Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid verbunden besteht. Jodkalium fällt die Sublimatlösung scharlachroth, der geringste Überschuß des Jodkaliums löst aber den Niederschlag wieder auf oder verhindert sein Erscheinen. Mit electropositiven Chlormetallen bildet der Quecksilbersublimat Doppelsalze. Von vielen organischen Substanzen, wie Mehl, Extracten, Ölen, Fetten, Harzen ꝛc. wird der Sublimat schneller oder langsamer zersetzt, unter Reduktion zu Chlorür (Calomel). Simon (B. Rep. n. R. 2 B. S. 160) stellte mehrere Versuche mit Gemengen von Sublimat und solchen Stoffen an, mit denen er gewöhnlich verordnet wird, und welche am meisten zersetzend auf ihn einwirken. Es ergab sich aus diesen Versuchen, daß der Sublimat von den Abkochungen extractivstoffhaltiger Körper sehr rasch und heftig eine Zersetzung erfährt, welche Zersetzung stärker bei den Abkochungen der Vegetabilien ist, als bei der Solution der aus eben denselben Stoffen bereiteten Extracte. Eine Abkochung von 1 Unze Sarsaparill mit 3 Gran in dest. W. gelösten Sublimat versetzt trübte sich sogleich, und nach 24 Stunden hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der durch Ammoniakfl. vollkommen schwarz wurde. Die überstehende Flüssigkeit war viel heller, als vor dem Zusetzen der Sublimatlösung, und enthielt nur geringe Spuren dieses Salzes. Daß die Zersetzung bei den Abkochungen der Vegetabilien stärker ist, als bei der Solution der aus eben denselben Stoffen bereiteten Extracte, beweist folgender Fall: Es wird einem Patienten eine Auflös. von 2 Dr. Extr. Sarsap. in 8 Unz. W. mit dem Zusatz von 2 Scr. Liq. hydr. nitr. oxyd. verordnet. Die Mixtur war braun, beim Stehen einen Bodensatz von braungelber Farbe absetzend. Beim

Repetiren derselben, wo kein Extract vorräthig war, wurde statt dessen eine angemessene Abkochung der Wurzel genommen. Diese Mixtur sah schwärzlich aus, ließ einen grauschwarzen voluminösen Niederschlag fallen und konnte von dem Kranken wegen des höchst styptischen, zum Brechen reizenden Geschmackes nicht genommen werden. Abkochungen von Vegetabilien, welche zugleich Gerbstoff enthalten (welcher, wie die Gallussäure, die Sublimatlös. gelblich flockig niederschlägt), wirken noch stärker zersetzend auf den Sublimat. Von einer Auflösung des succ. liquir. wird der Sublimat zwar auch zersetzt, aber die überstehende Flüssigkeit enthält ungleich mehr Sublimat, als die nach der Zersetzung filtrirte Sarsaparill-Abkochung. Der hier erhaltene und sorgsam gewaschene Niederschlag war gelblich und färbte sich mit Ammoniakflüssigkeit schwarz, enthielt also Calomel. Eine Auflösung des Bitterkleeextracts zersetzte den Sublimat schnell, und die Flüssigkeit zeigte nur noch wenig Sublimat. Die Abkochung des Bitterklees wirkte noch stärker zersetzend. Althäaschleim und arabisches Gummi wirken nicht so stark zersetzend auf den Sublimat, und eine Unze Zuckersyrup, mit 3 Gran aufgelöstem Sublimat versetzt, blieb während 8 Tage vollkommen klar, und selbst nach 3 Wochen hatte sich nur eine einem Niederschlag ähnliche Trübung gesenkt. Durch Opiumextract wird zwar der Sublimat theilweise in Calomel verwandelt, zum Theil verbindet er sich aber mit den wirksamen Grundstoffen des Opiums zu mehr oder minder zusammengesetzten, auflöslichen Verbindungen. Durch Zimmtwasser wird der Sublimat nach Grischow gefällt. Ameisensäure und noch besser ameisensaures Natrum fällen aus der verdünnten Auflösung des Quecksilbersublimats höchst fein zertheiltes Calomel. Die durch den äußerlichen Gebrauch des Silbersalpeters entstehende schwarze Hautfärbung verschwindet durch Waschung mit Sublimatauflösung; letztere vertilgt daher auch die sogenannte unzerstörbare Schrift, die durch Silbersalpeterlösung auf der weißen Wäsche aufgetragen wird.

Die Auflöslichkeit des Sublimats wird, wie schon erwähnt worden ist, durch die Chloralkalimetalle sehr befördert, die damit eine Doppelverbindung eingehen. Bonsdorf (Pogg. Ann. XVII. 115) hat dabei gefunden, daß die durch den Ätzsublimat geröthete Lakmustinktur durch alle diese Chloride wieder gebläut wird. Er nennt diese Verbindungen, in so ferne er den Ätzsublimat als Chlorquecksilbersäure betrachtet, Chlorquecksilbersalze. Derselbe hat auch ein krystallisirtes Salz beschrieben (Berz. Jahresb. 15. S. 171), das aus 3 Chlorverbindungen, nehmlich aus Quecksilberchlorid, Chlorkupfer und Chlorkalium besteht. Schon längst bediente man sich daher des Salmiaks, um den Sublimat auflöslicher zu machen. Das aus der Verbindung beider Chloride entstehende Salz (Alembrothsalz) verbindet sich zwar mit mehreren organischen Substanzen ohne Zersetzung, wird aber doch durch manche Brunnenwasser zersetzt, die daraus Merc. praec. alb. niederschlagen. Nach Winkler (Rep. XXXV. S. 66) eignet sich das Kochsalz besser zu diesem Zweck, indem die mit Kochsalz versetzte Sublimatauflösung von keiner Substanz zersetzt wird, von der der Sublimat allein nicht auch zersetzt würde.

Mit fetten und ätherischen Ölen erhitzt sich der Quecksilbersublimat unter Bildung von Kohle zu Calomel und Salzsäure; mit Terpentinöl bildet sich zugleich eine Art künstlicher Kampher; mit Nelkenöl und Pfeffermünzöl destillirt eine purpurfarbige Verbindung von Salzsäure mit dem Öl über. Trautwein (Rep. 12. B. S. 159) erwähnt eines Quecksilbersalzes, das, zwischen dem Sublimat und Calomel stehend, bei Bereitung des Sublimats im Großen aus schwefels. Quecksilber mit Kochsalz gewonnen wird, wenn die sublimathaltigen, bisweilen auf dem Glaubersalzrückstande zurückbleibenden Rinden gesammelt und einer neuen Sublimation unterworfen werden, wo es eine von dem eigentlichen Sublimate leicht zu sondernde eigene Schicht als Unterlage bildet. Es nimmt noch gegen den 8. Theil seines Gewichts metallisches Quecksilber auf und gibt dann erst bei erneuerter Sublimation Calomel. Von Ansehen und im Gehalt nähert sich diese Verbindung mehr dem Calomel, als dem Sublimat, von welchen beiden übrigens ein praktischer Takt und Blick es leicht unterscheidet.

Basisches Quecksilberchlorid hat Phillip durch theilweise Zersetzung des Ätzsublimats mittelst kohlensauren Kalks oder durch Behandlung des erstern mit Quecksilberoxyd dargestellt. Schon Donovan erwähnt indessen einer dergleichen Verbindung, die er aus der Sublimatlösung durch Fällung mit einer unzureichenden Menge eines fixen Alkalis erhalten hatte. Dieses basische Salz ist dicht, krystallinisch, mehr oder weniger glänzend, kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser auflöslich und zerfällt in starker Hitze in Ätzsublimat, Calomel und Quecksilber. Das von Soubeiran mittelst Fällung der Sublimatlösung durch kohlensaure fixe Alkalien erhaltene basische Salz, von ihm Quecksilberoxychlorid genannt, ist deutlich krystallinisch, dem losen Magneteisensteine nicht unähnlich und zersetzt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre in rothes Oxyd und Sublimat. Es besteht aus 2 At. Quecksilberchlorid und 5 At. Oxyd.

Die Reinheit des Quecksilbersublimats läßt sich an seiner Auflöslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, so wie an dem angezeigten Verhalten in hoher Temperatur erkennen. Enthält er Calomel, so bleibt dieses bei seiner Auflösung in den genannten Flüssigkeiten zurück und nimmt, mit Kalkwasser oder Ätzlauge übergossen, eine schwarze Farbe an. Man glaubte früher, daß der in Holland bereitete Quecksilbersublimat mit weißem Arsenik verfälscht sey, eine Verfälschung, die jedoch höchst unwahrscheinlich erscheint. Der Arsenik würde dann beim Auflösen des Sublimats in Äther unaufgelöst zurückbleiben, und dieser Rückstand, auf glühende Kohlen gestreut, den bekannten Knoblauchgeruch verbreiten. Der Quecksilbersublimat ist eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 Doppelatom Chlor und besteht in 100 Th. aus 74,08 Quecksilber und 25,92 Chlor, so daß, wenn nichts verloren ginge, von 12 Unzen Quecksilber 16,19 Sublimat erhalten werden müßten.

Der Sublimat wird in der Heilkunst sowohl innerlich, als äußerlich verordnet. Man muß aber hiebei auf die oben erwähnten Erfahrungen Rücksicht nehmen und ihn nicht mit den Substanzen vermischen, die eine Zersetzung

desselben veranlassen. Er dient übrigens auch zur Aufbewahrung gewisser anatomischer Präparate, zur Bewahrung der Leichen gegen die Verwesung, der Tinte gegen das Schimmeln ꝛc. Bei Vergiftungen mit demselben ist, den Erfahrungen Orfilas zufolge, Eiweiß ein vortreffliches Gegenmittel. Taddei hat auch den Kleber sehr wirksam gefunden. Dr. Hort (B. Rep. 43. B. S. 283) rettete einen Kranken, der ½ Theelöffel voll Sublimat in einer Tasse warmen Wassers genommen hatte, und bei dem vergebens Aderlaß, Eiweiß, Zuckerwasser ꝛc. angewendet worden waren, durch fein pulverisirte Holzkohle mit Haberschleim, stündlich 1 Theelöffel. Obschon die Darmentzündung bereits den höchsten Grad erreicht hatte und in Brand überzugehen drohte, erfolgte doch schnell Erleichterung und völlige Genesung.

Zur Entdeckung des Quecksilbersublimats ist das frisch bereitete Zinnchlorür vorzüglich geeignet, welches in verdünnter Auflösung desselben (s. oben) einen grauen Niederschlag hervorbringt. Bei sehr verdünnten Auflösungen muß man etwas Salzsäure zusetzen, indem das Chlorzinn durch bloßes Wasser zersetzt wird. Eiweißstoff hindert die Wirkung dieses Reagens nicht; ist aber derselbe coagulirt, so enthält die Flüssigkeit keinen Sublimat mehr; dieser wird aber in dem coagulirten Eiweißstoff durch das Zinnchlorür entdeckt, indem schon einige Tropfen denselben schwarz färben. Schwefelwasserstoffsäure und schwefelwasserstoffs. Schwefelammonium sind fast eben so empfindliche Reagentien auf den Quecksilbersublimat, wie das Zinnchlorür. Unter allen Mitteln aber, das Quecksilber in sehr verdünnten Lösungen zu entdecken, ist das von Smithson angewandte, bestehend in einem Goldblättchen von einigen Linien Breite und mehreren Zoll Länge und einem genau darauf gelegten Zinnblättchen, die dann spiralförmig zusammengedreht werden, das empfindlichste. Doch auch hier findet sich eine Grenze, daher sehr verdünnte Flüssigkeiten allemal concentrirt oder besser ganz abgeraucht, und der Rückstand wieder in Wasser gelöst werden soll. Die Verflüchtigung des Sublimats mit den Wasserdämpfen ist nach Devergi (Ph. C. B. 1834. S. 553) hiebei nicht zu befürchten; denn als er eine Auflösung von 6 Gran Sublimat in 4 Unz. Wasser zur Trockne verdunstete, wog der Rückstand genau wieder 6 Gran; desgleichen wurde ¼ Gran Sublimat in 20000fach W. aufgelöst und bis zu ½ Unze Rückstand destillirt; der Rückstand zeigte noch den ganzen Gehalt des Quecksilbersalzes, das Destillat ließ aber durch die Reagentien keine Spur davon entdecken. Die erwähnten Metallblättchen läßt man nun in der durch einige Tropfen Salzsäure geschärften Flüssigkeit liegen, wo sich früher oder später das Goldblatt weiß färbt. Um nun das Quecksilber isolirt darzustellen, trennt man das Goldblatt vom Zinnblatt; dieses behandelt man mit Salzsäure, welche das Quecksilber ungelöst zurückläßt; jenes erhitzt man über der Lampe in einer ausgezogenen Glasröhre und erhält so sublimirte Quecksilberkügelchen, die wenigstens durch die Lupe deutlich zu erkennen sind. Auf diese Weise läßt sich das Quecksilber bis zur 80000fachen Verdünnung nachweisen, nicht durch Färbung des Goldes allein, sondern durch isolirt dargestelltes Quecksilber. In concentrirten Quecksilbersublimatlösungen reicht schon

ein Kupferstab und Silberauflösung, jener zur Entdeckung des Quecksilbers, dieser zu der des Chlors völlig hin. In so verdünnten dagegen, wie sie meist in gerichtlichen Fällen vorkommen, reichen sie nicht aus. Ist der Sublimat durch organische Substanzen ganz oder zum Theil zersetzt, wie dieß der Fall seyn wird, wenn man die im Magen der an Vergiftungen mit Sublimat gestorbenen Personen befindlichen Stoffe zu untersuchen hat, so werden sowohl diese, als der in Stücke zerschnittene Magen in einer Porcellanschale bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit filtrirt, und diese auf die vorerwähnte Weise mit den Metallblättchen geprüft, der feste Antheil aber wieder gelinde erhitzt, mit kleinen Mengen rauchender Salzsäure versetzt, wo die festen Theile bald eine braune Farbe annehmen und eine gleichmäßige Brühe bilden, worauf die Erhitzung noch so lange fortzusetzen ist, bis die Salzsäure größtentheils verjagt ist, nie aber so weit, daß die Masse fest wird, indem diese sonst in Wasser unauflöslich werden würde. Man verdünnt jetzt das Ganze gehörig mit Wasser und leitet, wenn Alles aufgelöst oder gleichmäßig in der Flüssigkeit verbreitet ist, durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Entbindungsröhre so lange Chlorgas hindurch, bis die Masse weißlich erscheint; ein sich etwa dabei bildender Bodensatz muß durch sorgfältiges Umschütteln des Gefäßes immer wieder in die Höhe gebracht werden. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt, und ein Gold- und Zinnblättchen hinein gebracht. Bleicht sich das Gold sogleich, so ist viel Quecksilber da; man läßt nun 3—4 solcher Blättchen 24 Stunden darin, oder besser, man bringt die Flüssigkeit zum Kochen und wirft nach und nach gut abgefeilte Zinnblättchen hinein. Ein Theil ihrer Oberfläche wird weiß und fettig, ein anderer schwarzgrau und rauh. Man fährt nun damit so lange fort, jedes Blättchen etwa 5—6 Minuten mit der Flüssigkeit in Berührung lassend, bis sie endlich durchaus schwarzgrau erscheinen, wo das Eintragen zu beendigen ist. Nachdem sämmtliche Blättchen zwischen Fließpapier getrocknet sind, wird ihre Oberfläche abgeschabt, jedoch so, daß man eine bemerkbare Lage metallisches Zinn mit fortnimmt. Die Späne werden nun in eine unten geschlossene ausgezogene Glasröhre gebracht, in die man vorher eine Papierrolle gesteckt hat, damit nichts an den Wänden hängen bleibe, worauf das Ende der Röhre bis zum Rothglühen erhitzt wird. Das Quecksilber sublimirt sich in metallischer Gestalt. Das Zinn muß übrigens ganz schwefelfrei seyn, damit kein Schwefelquecksilber mit ins Spiel kommen kann. In allen Fällen kann man noch metallisches Quecksilber finden, selbst nach mehreren Jahren, nachdem der Sublimat auf die thierischen Stoffe gewirkt hat, wenn man diese Stoffe mit Kali vermengt und erhitzt. Beweist das Daseyn des Metalls nicht auch gerade den Sublimat, so weiß man doch, daß ein Quecksilberpräparat vorhanden war.

Das Aqua phagadenica ist ein aus Quecksilbersublimat und Kalkwasser bestehendes Arzneimittel, das noch häufig äußerlich angewendet wird. Es wird am zweckmäßigsten aus 4 Unzen Kalkwasser und 8 Gran Ätzsublimat zusammengesetzt, welchen letztern man in möglichst geringer Quantität

Wasser auflöst und dann das Kalkwasser hinzugießt. Es muß jedesmal vor dem Gebrauch umgeschüttelt werden. Bei diesem Verhältniß von Kalkwasser erfolgt die Zerlegung des Sublimats in gelbes Quecksilberoxydhydrat vollkommen; das phagadänische Wasser besitzt daher eine gelbe Farbe, trübt sich bei Einblasen von Luft, bedeckt sich mit einem an der Luft beständigen Häutchen, wirkt nicht auf Kupfer und wird durch hydrothionsaures Schwefelkalium nicht merklich braun. Das Quecksilberoxydhydrat befindet sich in dem aufgeschüttelten Wasser nur mechanisch vertheilt; doch enthält es etwas weniges Oxyd wirklich gelöst, vielleicht, wie Buchner (Rep. 27. B. S. 239 Anmerk.) vermuthet, als auflösliches basisches Quecksilbersalz mit Chlorcalcium (chlorquecksilbersaurer Kalk) verbunden. Bei einem größeren Verhältniß des Sublimats zum Kalkwasser ist der Niederschlag nicht mehr reines Oxydhydrat, sondern er besteht aus Oxychlorid von ziegelrother Farbe. Die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich befindet, erleidet an der Luft keine Veränderung, und trübt sich nicht durch Einblasen der Lungenluft, enthält folglich keinen freien Kalk mehr, demungeachtet färbt sie das durch Säure geröthete Lakmus blau, und den Veilchensaft grün. Sie enthält etwas Oxychlorid des Quecksilbers aufgelöst, trübt sich daher durch hydrothionsaures Schwefelkalium schwarz und gibt einen Niederschlag. Hineingelegtes Kupfer wird davon weiß. Wird Gummi in Kalkwasser gelöst, und dann der in wenig Wasser gelöste Quecksilbersublimat zugesetzt, so erfolgt erst nach 8 Stunden ein grauer Niederschlag; wird der Ätzsublimat zuvor mit Kalkwasser zersetzt, und nachher Gummi zugemischt, so geht die röthlichgelbe Farbe des Niederschlags nach einiger Zeit in Grau über. Eine verdünnte Quecksilbersublimatlösung bleibt, mit Kalkwasser vermischt, entweder ganz klar, oder färbt sich nur wenig gelbröthlich. 1 Gran Sublimat in 1 Unze dest. W. gelöst, und die Auflösung mit 3 Unz. Kalkwasser gemischt bleibt ganz klar. Wird aber 1 Gr. Sublimat in 1 Drachme dest. W. gelöst, und diese Auflösung zuerst mit Kalkwasser und nachher mit dest. W. vermischt, so besitzt das Gemenge die gewöhnliche gelbe Farbe. Wird die Sublimatauflösung vorher mit Opiumextraktlösung vermischt, und dann Kalkwasser zugegossen, so entsteht nicht der gewöhnliche pomeranzengelbe Niederschlag, sondern ein schmutzig grünlicher, der wahrscheinlich mekonsaures Quecksilberoxyd ist.

Der Liquor cupri muriatici mercurialis wird nach Köchlin bereitet, indem man eine Drachme Mercurius dulcis in einer Unze Salzsäure kochend auflöst und die Lösung mit Kupferoxydammoniak so lange versetzt, bis die entstandene dickliche Flüssigkeit sich wieder aufhellt, was bei ungefähr 5 Unzen geschehen soll. Die Auflösung des Calomels kann durch Zusatz von 1 Quentl. Salpetersäure befördert werden. 2 Drachmen dieser Flüssigkeit, mit 20 Unzen Wasser vermischt, geben die Aqua antimiasmatica composita Köchlini. Dieses Präparat ist jedoch nichts Anders, als eine Vermischung des oben bei Cupr. muriatic. erwähnten Liq. cupr. ammoniat. mur. mit ätzendem Quecksilbersublimat und überschüßiger Salzsäure.

Quecksilbersublimat und Salmiak verbinden sich auf eine so innige Weise, daß beide Salze weder durch Krystallisation, noch durch Sublimation geschieden werden können. Diese Verbindung ist von den älteren Chemikern mit dem Namen Alembrothsalz (d. h. den Schlüssel der Kunst) Salz der Weisheit bezeichnet worden; sie wird durch Auflösen gleicher Theile Quecksilbersublimat und Salmiak in Wasser dargestellt. Die Krystalle, welche dieses Salz liefert, sind denen der einfachen Salze nicht unähnlich. In Wasser ist es sehr leicht auflöslich. Es ist ein Doppelsalz, welches aus Chlorammonium und Quecksilberchlorid besteht.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Murias oxydi hydrargyri ammoniacalis. Mercurius praecipitatus albus, Oxydum hydrargyricum cum chloreto ammonii. Salzsaures Ammoniakquecksilber. Weißer Quecksilberpräcipitat.

Wenn man die Auflösung des so eben erwähnten Alembrothsalzes mit einer kohlensauren Kali- oder Natrumauflösung versetzt, so fällt ein weißes unauflösliches Pulver zu Boden, welches das verlangte Präparat ist. Die gewöhnlichste Bereitung dieses Präparats geschieht auf die Weise, daß man gleiche Theile Quecksilbersublimat und Salmiak in 8 bis 9 Th. kochend heißem destillirtem Wasser auflöst und zu der erkalteten Auflösung dann so lange eine Auflösung des kohlens. Natrums vorsichtig hinzugießt, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Da durch zu viel zugegossene Natrumlösung der Niederschlag eine gelbe Farbe annimmt, so muß man gegen das Ende die alkalische Auflösung nur langsam unter beständigem Umrühren zusetzen, und noch besser ist es, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Portion der Flüssigkeit filtrirt und dieser nur tropfenweise die natrische Auflösung zusetzt, bis der Niederschlag gelb erscheint, um aus der verbrauchten Menge den noch zur weißen Präcipitation der ganzen Flüssigkeit nöthigen Antheil berechnen zu können. Hat indessen der Niederschlag schon eine gelbliche Farbe angenommen, so läßt sich diese dadurch wegnehmen, daß man entweder etwas Salzsäure, oder besser eine Auflösung von einigen Lothen Salmiak hinzugießt und Alles wohl unter einander rührt. Die Salzsäure darf aber nur tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange zugesetzt werden, bis die gelbe Farbe verschwunden ist; eine größere Menge löst den Niederschlag wieder auf. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so wird die überstehende Lauge abgegossen, derselbe dann so lange mit destill. Wasser ausgewaschen, bis dieses völlig geschmacklos abläuft, hierauf auf einem Filtrum von weißem Fließpapier gesammelt und zwischen vielem Papier an einem mäßig warmen Ort im Schatten, am besten im bloßen Luftzuge, getrocknet. Das einfachste und zweckmäßigste Verfahren, dieses Präparat darzustellen, besteht darin, daß man Quecksilbersublimat in der 20fachen Menge kalten dest. Wassers auflöst und die Auflös. all-

mählig und unter öfterem Umrühren mit Ätzammoniakflüssigkeit vermischt, so lange, als noch ein weißer pulverförmiger Niederschlag erfolgt, oder bis die Flüssigkeit anfängt, alkalisch zu reagiren, worauf man den Niederschlag, wie vorhin angegeben, auswäscht und trocknet. Winkler (B. Rep. n. R. 2. B. 68) empfiehlt, ein Gemeng von gleichen Theilen Sublimat und reinem Kochsalz in der 15fachen Menge Wasser aufzulösen, zu filtriren, durch Ätzammoniak bis zum leichten Überschuß zu fällen, den Niederschlag durch Schütteln fein zu zertheilen, abzufiltriren und, wie vorher, weiter zu behandeln. Derselbe bemerkt ferner, daß auch weißer Präcipitat entstehe, wenn man fein zerriebenes Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Sublimat (1 At. Oxyd auf 1½ At. Chlorid) unter öfterem Durchschütteln digerirt, das entstandene graue krystallinische Oxychlorid mit Wasser auswäscht, trocknet, fein pulvert und mit der 6—8fachen Gewichtsmenge Ätzammoniak übergießt. Nach mehreren Tagen ist die neue Verbindung völlig entstanden. Nöthig ist es aber, das Oxychlorid sehr fein zu pulverisiren.

Der weiße Quecksilberpräcipitat besteht aus 1 At. Chlorammonium (Salmiak) und 2 At. Quecksilberoxyd. Bei Einwirkung des Ammoniaks auf das Quecksilberchlorid entsteht durch Wasserzersetzung Ammoniummetall und Quecksilberoxyd, so daß 1 At. Quecksilberoxyd und 2 At. Chlorammonium gebildet werden. Ersteres verbindet sich im Bildungsmomente mit 1 At. des letztern zu basischem Ammoniumquecksilberchlorid (Merc. praec. alb.), welches als eine im Wasser unauflösliche Verbindung sich ausscheidet, während das 2te Atom des Chlorammoniums in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Die Verwandtschaft zwischen Quecksilberoxyd und Chlorammonium ist so groß, daß beide sich fast unter allen Umständen, wo sie mit einander in Berührung kommen, verbinden. Wenn auf die Auflösung des Alembrothsalzes (Doppelverbindung aus Quecksilberchlorid und Chlorammonium) kohlensaures Natrum einwirkt, so verbindet sich das Natrium des kohlens. Natr., indem die Kohlensäure des letztern gasförmig entweicht, mit dem Chlor des Quecksilberchlorids, der Sauerstoff des Natrums aber mit dem Quecksilber zu Quecksilberoxyd, welches letztere, mit einem Theile des in der Flüssigkeit vorhandenen Chlorammoniums sich vereinigend, als weißer Präcipitat zu Boden fällt. Mehr zugesetztes Natr. wirkt zersetzend auf den Salmiak des Niederschlags ein, scheidet das mit ihm verbunden gewesene Quecksilberoxyd aus, wodurch nun das Präparat eine mehr oder weniger gelbliche Farbe erhält, je nachdem mehr oder weniger Salmiak zersetzt und Oxyd ausgeschieden wurde. Zugesetzte Salzsäure bewirkt die Herstellung der weißen Farbe nur dadurch, daß sie das ausgeschiedene Oxyd auflöst, es also aus dem Präcipitat entfernt, Salmiak aber dadurch, das er sich mit dem ausgeschiedenen Oxyd verbindet und die vorige Zusammensetzung wieder herstellt.

Früher wurde der weiße Präcipitat oft auch nach andern Methoden bereitet, die ihn aber in verschiedenem Zustande lieferten. So fällte man z. B. die Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure mit Salzsäure oder Kochsalzauflösung, und betrachtete das auf diese Weise gewonnene Präparat als

weißen Präcipitat. Besser war die von Wiegleb gegebene Vorschrift, 4 Unzen Quecksilber in 8 Unzen mäßig starker Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit 4 Pfund Wasser zu verdünnen, eine Unze Salmiak in 1 Pfund Wasser gelöst zuzusetzen und nun das Gemisch so lange mit kohlensaurer Kalilösung zu fällen, als noch ein weißer Niederschlag erscheint. Das aus dem Quecksilbersalpeter durch Kali gefällte Oxyd verbindet sich mit dem in der Flüssigkeit befindlichen Salmiak zu dem unauflöslichen weißen Niederschlag, so daß auf diesem Wege ein ähnliches Präparat, als nach den zuerst angegebenen Methoden gewonnen wird. Martius sen. (Crell chem. Annal. 1786 B. 2 S. 136) setzte zu einer verdünnten Aufl. von 8 Unz. Quecksilber eine Auflös. von 4 Unz. Salmiak und präcipitirte mit 2 Unz. kohlens. Kali. Der weiße Quecksilberpräcipitat hat eine mattweiße Farbe, wird aber in offnen oder nur leicht bedeckten Gefäßen an einem warmen, mit thierischen Ausdünstungen erfüllten Ort, z. B. in Wohnstuben, bald gelblich, im Sonnenlicht aber grau. Sein Geschmack ist widerlich scharf und metallisch; in Wasser ist er nur wenig löslich, wird aber bei lang dauernder Berührung damit partiell zersetzt und, an dieses etwas Salmiak abgebend, gelb gefärbt. In Alkohol ist er ganz unlöslich. In hoher Temperatur wird er unter Entwicklung von Stickgas, Wasser und Ammoniakgas und Bildung von Quecksilberchlorür vollständig verflüchtigt, durch ätzende Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak gelb gefärbt und in Quecksilberoxyd verwandelt und in Salzsäure, so wie in einer Auflösung des kohlens. Ammoniaks, vollständig ohne Aufbrausen aufgelöst. Mit hydrothionsauren Schwefelalkalien erhitzt, ändert er sich in Quecksilbermohr und bei schicklicher Behandlung auch in Zinnober um. Wird er mit Alkalien, Kalkerde, Eisenfeile ꝛc. vermengt der Destillation unterworfen, so geht Quecksilber in metallischer Gestalt über. Ein reines Präparat muß die angeführten Eigenschaften besitzen; verflüchtigt es sich nicht vollständig in der Hitze, so ist es mit andern weißen Substanzen, wie Kreide, Bleiweiß ꝛc. verunreinigt, die durch weitere Prüfung ausgemittelt werden können. Durch Übergießen mit Ätzammoniakflüssigkeit darf er seine weiße Farbe nicht in Grau verändern; geschieht dieß, so ist er mit Calomel verunreinigt. Mit verdünnten Säuren übergossen, darf er nicht aufbrausen oder durch Vitriolöl salpetersaure Dämpfe entwickeln; dagegen muß er aber, mit Ätzlauge übergossen, Ammoniakdämpfe ausgeben. Eine Beimischung von Stärke ist durch die leichtere Beschaffenheit und durch den beim Glühen bleibenden kohligen Rückstand zu erkennen.

Die Pharmacop. Chirurg. Lond. gibt die Vorschrift zu einem andern Präparat, das den Namen Hydrargyrus muriaticus fortior erhalten hat. Es wird zu dessen Darstellung 1 Unze weißer Präcipitat in der erforderlichen Menge Salzsäure bei mäßiger Wärme aufgelöst, die Auflösung verdunstet und an einen kühlen Ort gestellt, wo sich bald feine nadelförmige Krystalle bilden.

Stibium muriaticum. Chloretum stibii. Salzsaures Spießglanzoxyd. Antimonchlorid.

Chlor und Antimon verbinden sich unmittelbar mit einander; schon bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt gepulvertes Antimonmetall im Chlorgase mit röthlich-weißem Lichte und Funkensprühen zu Chlorantimon, wobei sich aber immer, wie Rose gezeigt hat, die höchste Chlorverbindungsstufe, nehmlich das Superchlorid des Antimons, erzeugt. Auch das Schwefelantimon verbrennt im Chlorgase mit weißem und funkelndem Lichte; die Verbindung, welche aber hier entsteht, ist Antimonchlorid, welches in seiner Zusammensetzung dem Antimonoxyd proportionel ist, zugleich bildet sich hiebei auch Chlorschwefel. Nur das Antimonchlorid ist officinell unter dem Namen Butyrum antimonii Spießglanzbutter, Liquor stibii muriatici, Murias oxyduli stibii liquidus, Liquor chloreti stibii. Die älteste Bereitungsart der Antimonbutter besteht darin, daß man 6 Theile ätzenden Quecksilbersublimat mit 15 Theilen Schwefelantimon genau zusammenrieb und das Gemenge in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterwarf. Durch Austausch der Bestandtheile des Schwefelantimons und des Sublimats entsteht Antimonbutter (Antimonchlorid) und Schwefelquecksilber, welche erstere in sehr dicke butterartige Consistenz übergeht, so daß man den Retortenhals erwärmt halten muß, um das Abfließen der Tropfen zu befördern, damit nicht der Hals verstopft, und ein Zerspringen des Destillirapparats herbeigeführt werde. Nach der Antimonbutter folgt bei vermehrter Hitze das Schwefelquecksilber, und legt sich im obern Theil der Retorte als Zinnober an, der zwar von dem gewöhnlichen Zinnober gar nicht verschieden ist, dennoch aber durch die Benennung Spießglanzzinnober (Cinnabaris antimonii) unterschieden wurde. Es läßt sich gleichfalls Antimonbutter darstellen, wenn man 3 Theile gepulvertes Antimonmetall mit 8 Th. Quecksilbersublimat zusammenreibt und das Feuchtigkeit anziehende, oft sich von selbst ziemlich stark erhitzende Gemisch in einer kurz- und weithalsigen Retorte bei allmählig nur mäßig verstärktem Feuer so lange destillirt, als eine dampfende, erstarrende Flüssigkeit (Antimonbutter) übergeht. Die Erhitzung, welche beim Zusammenreiben des Quecksilbersublimats und des Antimonmetalls entsteht, soll nach Neumann oft so beträchtlich seyn, daß das Antimonmetall dabei in Fluß kommt, und die Antimonbutter ohne angebrachtes Feuer übergeht. Weil hier kein Schwefel vorhanden ist, so bleibt das Quecksilber in der Retorte in regulinischer Gestalt zurück, geht indessen zum Theil bei der gegen das Ende der Destillation zu verstärkenden Hitze mit über, von welcher Verunreinigung die Antimonbutter durch eine gelinde Rectification gereinigt werden kann, wobei das Quecksilber in der Retorte zurückbleibt. Ein anderes Verfahren, die Antimonbutter zu gewinnen, besteht nach Berzelius darin, daß man Antimon oder dessen Oxyd in Vitriolöl auflöst, die Auflösung zur Trockne abdampft, das erhaltene schwefelsaure Antimonoxyd mit dem Doppelten seines Gewichts Kochsalz vermengt und das Gemenge in einer Retorte destillirt, so lange, bis bei starkem

Feuer nichts mehr übergeht. In der Retorte bleibt als Rückstand Glaubersalz, das aber noch mit Antimonchlorür verunreinigt seyn kann und deshalb nicht als solches zum Arzneigebrauch benutzt werden darf. Ältere Chemiker, wie von Ellner u. Eyteritz (Roset. Chym. Erft. u. Leipz. 1724. S. 256), bereiteten die Antimonbutter auch durch Destillation aus Kochsalz, Antimon und Thon; Paracelsus (dessen Praktik, übersetzt von Hering. Halle. 1618. S. 160) aus Schwefelantimon und Steinsalz, und Rollfink durch Destillation eines Gemengs aus gebranntem Vitriol, Kochsalz und Schwefelantimon.

Da die Antimonbutter als solche nicht als Ätzmittel benutzt werden konnte, so stellte man sie in leicht bedeckten Gefäßen in den Keller, wo sie Feuchtigkeit anzog, und unter Absetzung eines weißen Niederschlags (basisches Antimonchlorid) zu einer braunen Flüssigkeit zerfloß, und in dieser Gestalt die Benennung Spießglanzöl (Oleum antimonii) bekam. Dieses Spießglanzöl ist nichts Anderes, als ein salzsaures Antimonchlorid; denn durch das Wasser, welches die Antimonbutter aus der Luft anzieht, erleidet die Antimonbutter eine theilweise Zersetzung in Salzs. und Antimonoxyd. Die salzs. Spießglanzauflösung, den Liquor stibii muriatici, kann man nach mehreren Methoden darstellen: a.) Man menge 2 Theile feingepulvertes braunes Antimonoxyd oder Spießglanzglas mit 6 Th. Kochsalz, übergieße das Gemenge in einer Retorte mit einer Mischung aus 4 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser, lege eine Vorlage an, die nicht lutirt zu werden braucht, und destillire aus dem Sandbade bei anfangs gelindem, nach und nach verstärktem Feuer so lange, als noch etwas Flüssiges in die mit kaltem Wasser umgebene Vorlage übergeht. b.) Döbereiner übergießt in einem geräumigen Kolben 1 Theil höchst fein gepulvertes Schwefelantimon mit 3 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,12 bis 1,15 sp. G., digerirt das Ganze einige Stunden lang, erhitzt dann bis zum Kochen, welches so lange zu unterhalten ist, bis sich ungefähr $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit verflüchtigt hat, filtrirt das Flüssige von dem Unaufgelösten ab und hebt es als salzsaure Spießglanzauflösung in einem gut verschlossenen Gefäße auf. Ist die Flüssigkeit nicht concentrirt genug, so bringe man sie in einer Retorte zum Sieden und destillire so lange, bis das Übergehende vom Wasser milchig getrübt wird. Der Rückstand in der Retorte ist jetzt concentrirte salzsaure Antimonchloridauflösung, die in eine trockne Vorlage überdestillirt werden muß. Das sich gleich im Anfange des Processes häufig entwickelnde Schwefelwasserstoffgas leitet man am besten durch eine gebogene lange Röhre zum Fenster hinaus in die freie Luft. c.) Nach der pr. Pharmac. sollen 2 Theile (graues) Antimonoxyd mit 6 Theilen Salzsäure, von 1,12 sp. G. so lange in einem Glaskolben gekocht werden, bis 2 Theile Flüssigkeit verdampft sind. Der am besten durch zuvor mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenem Asbest filtrirten salzsauren Antimonoxydauflösung ist dann so viel destillirtes Wasser zuzusetzen, daß ihr Gewicht = 1,345 bis 1,355 werde. Die Salzsäure wird vom Antimonoxyd, wie durch jedes andere Oxyd, zersetzt; es bilden sich Wasser und Antimonchlorid, welches letztere dann mit

der übrigen Salzsäure sich zu dem officinellen Präparat verbindet. Schwefelantimon wird, wie schon bey Acid. hydrothionic. erwähnt wurde, von der Salzsäure zersetzt, weil Antimon und Chlor in hoher Temperatur einander stärker anziehen, als Antimon und Schwefel oder als Chlor und Wasserstoff, und weil Wasserstoff und Schwefel eine gasförmige Verbindung geben.

Die Antimonbutter besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich dicke Consistenz, und öfters bemerkt man in ihr ein krystallinisches Gewebe oder ein Haufwerk kleiner Krystallen. Sie ist weiß, halb durchsichtig, schmilzt noch unter dem Siedpunkt des Wassers zu einer farblosen oder bräunlichgelben Flüssigkeit, die bei einer höhern Temperatur die Dampfform annimmt und beim Erkalten in Tetraëdern krystallisirt. An der Luft stößt sie dicke weiße Nebel aus, zieht aus derselben Feuchtigkeit an und trübt sich. Sie riecht unangenehm scharf und ist eine äußerst ätzende Substanz. Das Wasser, der Alkohol und die Lösungen der Alkalien fällen aus der Spießglanzbutter ein basisches Salz, das sogenannte Algarothpulver. Setzt man aber zur Antimonbutter das Wasser tropfenweise, so entsteht zwar auf jeden Tropfen eine milchweiße Trübung; diese verschwindet aber beim Umschütteln augenblicklich wieder, bis ungefähr die doppelte Menge Wasser eingetröpfelt ist. Jetzt nimmt das Gemisch ein etwas mattweißes Ansehen an und wird plötzlich milchig trübe, wobei sich nun ein Niederschlag bildet. Hat man in dem Wasser, womit man die Antimonbutter verdünnt, vorher $\frac{1}{4}$ Salmiak gelöst oder Salzsäure zugesetzt, so lassen sich 3 bis 4 Theile davon mit selbiger auf oben gedachte Art ohne Trübung mischen. Mit Salpetersäure färbt sich die Antimonbutter unter Erhitzung, Aufschäumen und Salpetergasentwicklung rothgelb, verdickt sich und hinterläßt, zur Trockne abgeraucht, ein weißes Pulver (Antimonoxyd). Versetzt man eine Auflösung von Tart. natronat. mit Antimonbutter, so zerlegen sich beide Salze in Kochsalz und in Brechweinstein, welcher letztere sich in kleinen Krystallen ausscheidet. Kaltes Vitriolöl hat keine Einwirkung auf die Antimonbutter, wird diese aber damit erhitzt, so erfolgt unter Entbindung von salzsaurem Gas eine Zersetzung des Antimonchlorids in schwefelsaures Antimonoxyd. Bei der Destillation der Antimonbutter mit gleichviel Schwefel geht mit etwas unzersetzter Antimonbutter eine eigenartige Flüssigkeit (Drittelhalbchlorantimon?) über, und graues Schwefelantimon bleibt im Rückstande. Schwefelwasserstoffgas fällt aus der Antimonbutter nach Rose chlorfreies Schwefelantimon. Die Antimonbutter, das Antimonchlorid besteht aus 53,27 Antimon und 46,73 Chlor, und ist demnach als zusammengesetzt anzusehen aus 1 Doppelat. Antimon und 3 Doppelat. Chlor.

In Salzsäure löst sich das Antimonchlorid auf, ohne zersetzt zu werden, und bildet damit den officinellen Liquor stibii muriatic. Dieser ist eine klare, gewöhnlich aber durch einen geringen Eisengehalt gelb gefärbte Flüssigkeit von der oben angegebenen Eigenschwere. Er stößt an der Luft erstickende weißgraue Dämpfe aus, und läßt beim Verdünnen mit Wasser Algarothpulver fallen, jedoch um so weniger, je mehr freie Salzsäure derselbe enthält.

Gegen Wasser verhält sich derselbe, wie die Antimonbutter; in Alkohol löst er sich aber ohne Zersetzung auf.

Ein gut bereiteter Liq. stib. muriat. muß, mit 6 Theilen Wasser verdünnt, sich breiartig verdicken, und der durch Zusatz von mehr Wasser getrennte Niederschlag in gelinder Hitze leicht schmelzen, in stärkerer aber sich ohne Rückstand vollständig verflüchtigen. Läßt das Präparat beim Vermischen mit Wasser unter Erwärmung ein weißes Pulver fallen, welches ausgesüßt, getrocknet und über der Alkohollampe erhitzt, weder schmilzt, noch sich verflüchtigt, so war es entweder mit Antimonsuperchlorid verunreinigt, oder diese ihm selbst untergeschoben. Ein bedeutender Eisengehalt zeigt schon die stark gelbliche Farbe an, und Ätzammoniakflüssigkeit fällt dann daraus einen dunkelgrünen an der Luft braun werdenden Niederschlag. Viele andere Metalle schlagen aus dem Liq. stib. muriat. das Antimon nieder, bis das reducirende Metall mit Antimon überzogen ist, wo dann die Reduktion aufhört.

Wenn das Antimonchlorid oder das salzsaure Antimonchlorid mit Wasser verdünnt wird, so wird ein Theil des Wassers zersetzt und die Antimonverbindung dadurch größtentheils in Salzsäure und Antimonoxyd verwandelt; ein sehr kleiner Theil von Antimonchlorid bleibt in der Salzsäure aufgelöst und ein anderer kleiner Theil desselben fällt mit dem Oxyd verbunden nieder. Letzterer führt die Namen Algarothpulver, englisches Pulver oder Lebensmerkur (Pulvis Algarothi, Pulvis anglicus, Mercurius vitae) und wird jetzt nur noch zuweilen zur Bereitung des Brechweinsteins benutzt. Man bereitet das Algarothpulver auf die Weise, daß man die Antimonbutter oder den Liquor stibii muriat. in einem Glaskolben so lange mit dest. Wasser vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keine weitere Trübung erfährt. Man gießt jetzt das ganze milchige Gemenge auf ein Filter, wäscht den auf demselben bleibenden Niederschlag, wenn die saure Flüssigkeit abgetröpfelt ist, mit kaltem dest. W. so lange aus, bis letzteres durch Silberauflösung nicht ferner getrübt wird, befreit den Niederschlag so schnell, wie möglich, durch gelindes Pressen des Filters zwischen Löschpapier von allem adhärirenden Wasser und trocknet ihn hierauf in gelinder Wärme. Eine wohlfeilere Bereitungsmethode des Algarothpulvers besteht darin, daß man 2 Th. Kochsalz mit 1 Th. feingepulvertem Spießglanzglase oder Schwefelantimon in einer Retorte mit einer Mischung aus 5 Th. Vitriolöl und 2 Th. Wasser mehrere Stunden lang digerirt, dann das Ganze etwa 1 Stunde lang bis zum Sieden erhitzt, die Auflösung mit ihrem gleichen Volum gewöhnlichen Alkohol oder mit so vielem heißem dest. W. verdünnt, als sie aufnehmen kann, ohne zersetzt zu werden, oder bis die Flüssigkeit schwach milchig getrübt und erst nach einigem Schütteln wieder hell wird. Hat das Ganze einige Zeit ruhig gestanden, so filtrirt man das Flüssige, welches jetzt salzsaures Antimonchlorid aufgelöst enthält, von dem Bodensatze hell ab und versetzt sie nun in einem geräumigen Glasgefäße bis zur aufhörenden Trübung auf die vorerwähnte Weise mit destill. Wasser. Bei dieser Darstellungsweise des Algarothpulvers ist darauf zu sehen,

daß mehr Salzsäure in dem Gemisch vorhanden ist, als zur Auflösung des Schwefelantimons erforderlich war; denn kocht man das letztere mit weniger Salzsäure, als die Auflösung desselben erfordert, und gießt die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit unter stetem Umrühren in Wasser, oder verdünnt die Antimonauflösung mit Wasser, so entsteht zwar anfangs ein weißer Niederschlag; dieser sammelt sich aber allmählig zu einem schön zitronengelben, krystall. Absatze und besteht aus Antimonoxyd, Antimonchlorid und Schwefelantimon in je nach den Umständen veränderten Verhältnissen.

Das Algarothpulver ist, frisch gefällt, weiß; läßt man es aber, statt es schnell aus der Flüssigkeit zu entfernen, noch längere Zeit in derselben, so setzt es sich sehr zusammen, eine dichte krystallinische Form annehmend, und seine Farbe in schmutzig weiß umändernd. Es schmeckt unangenehm metallisch, zerfällt beim Erhitzen in einer Retorte in Antimonbutter, welche überdestillirt, und in reines Antimonoxyd, welches bei schwacher Glühhitze in Fluß kommt. Läßt man es mit einer Auflösung des kohlens. Kalis (nicht so gut mit kaustischem, welches das Chlor weniger leicht wegnimmt) sieden, so wird es in Oxyd verwandelt, und dieses bleibt, da es keine Verwandtschaft zur Kohlensäure besitzt, im reinen Zustande zurück. Das Algarothpulver wird durch fortgesetzte Behandlung mit kochendem Wasser in Antimonoxyd umgeändert, dem kaum noch eine Spur chlorantimonhaltiges Antimonoxyd anhängt. Das Algarothpulver besteht nach Duflos aus 1 At. Antimonchlorid und 5 At. Oxyd; derselbe hatte sein Präparat so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Salzs. mehr aufnahm. Berzelius (Jahrsb. 14. Jahrg. S. 160) ist der Meinung, daß dieses Präparat niemals zweimal hinter einander von gleicher Beschaffenheit erhalten wird, und daß dieß von der angewandten Wassermenge abhängt. Johnston (Ph. C. B. 1835. S. 213) hält das durch Stehenlassen mit der Flüssigkeit in Krystalle übergegangene Oxychlorid für die eigentliche beständige Verbindung, die man, ohne sie auszuwaschen, auf Fließpapier trocknen muß. Dieses krystallisirte Algarothpulver fand er aus 2 At. Antimonchlorid und 9 At. Antimonoxyd zusammengesetzt. Wenn man nach Malagout (Ann. d. Ch. et d. Ph. Juin. 35. p. 220) Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon durch mit sehr wenig W. verdünnte Salzsäure entbindet, so bemerkt man, daß die über dem unzersetzten Schwefelantimon stehende Flüssigkeit beim Erkalten roth wird. Gießt man zu der hell abgegossenen Flüssigkeit viel Wasser, so entsteht ein voluminöser gelblicher Niederschlag, der sich nach einigen Tagen zu einer dünnen Lage schön rother Kryställchen zusammenzieht. Diese sind durch Schwefelantimon in veränderlichem Verhältnisse gefärbtes Oxychlorür.

Wenn man aus der mittelst Quecksilbersublimat bereiteten Antimonbutter durch Wasser das Algarothpulver gefällt hat, so enthält die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit neben dem sauren Spießglanzsalz auch etwas Quecksilbersalz aufgelöst, und aus dem so dargestellten Algarothpulver entbindet sich dann auch in der Hitze, wenn die Spießglanzbutter übergegangen ist,

etwas Quecksilberchlorür, und oft folgt selbst etwas laufendes Quecksilber nach. Schon unter den Alten sagte einer einmal: Mercurius vitae mercurii non expers.

Ein reines Algarothpulver muß sich, wie oben angegeben worden, verhalten, und sich in Salzsäure leicht und ohne Aufbrausen auflösen. Auf anderweitige Verunreinigungen ist es gleich den übrigen Antimonpräparaten zu prüfen.

Das Antimonsuperchlorid, welches durch Verbrennen des Antimonmetalls im Chlorgase entsteht, ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche höchst unangenehm riecht, an der Luft stark raucht, Feuchtigkeit anzieht, sich schwach trübt, krystallisirtes Antimonsuperchlorid absetzt, nach dem Zerfließen der Krystalle aber sich wieder klärt. Wird es mit viel Wasser vermischt auf einmal, so erhitzt sich das Gemisch; es entsteht eine Trübung, und das Superchlorid zerfällt in niederfallende wasserhaltige Antimonsäure und in aufgelöst bleibende Salzsäure. Das Antimonsuperchlorid besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 Doppelat. Chlor.

Stannum muriaticum. Chloretum stanni. Salzsaures Zinnoxyd. Chlorzinn.

Mit dem Chlor verbindet sich das Zinn zu Chlorür und Chlorid, welche Verbindungen zwar nicht als Arzneimittel im Gebrauch sind, aber doch zuweilen aus den Apotheken verlangt werden.

Das Zinnchlorür (salzsaure Zinnoxydul) bildet sich beim Erhitzen des metallischen Zinns im salzs. Gas oder bei Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf Zinn. Man übergieße einen Theil zerkleinertes Zinn mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure in einem Glaskolben und unterstütze die Einwirkung der Säure auf das Metall durch gelinde Erwärmung. Die Auflösung, welche unter Entbindung von Wasserstoffgas erfolgt, hat eine bräunlich gelbe Farbe und gibt bei vollkommener Sättigung, nach vorherigem Verdunsten, große wasserhelle Säulen, oder bei übereilter Krystallisation nur kleine nadelförmige Krystalle. Dieses Salz besitzt einen herben, unangenehmen metallischen Geschmack, ist im trocknen Zustande ziemlich luftbeständig, löst sich bei vorwaltender Salzsäure leicht in Wasser auf, wird aber im neutralen Zustande durch dasselbe theilweise in saures lösliches und in unlösliches basisches Zinnsalz verwandelt. Beim Erhitzen unter abgehaltenem Luftzutritt erscheint es als eine feste, graue, durchscheinende Masse, die vor dem Glühen schmilzt und in starker Hitze theilweise unter Zersetzung flüchtig ist. Die Auflösung des Zinnchlorürs zieht schnell Sauerstoff aus der Luft an und wandelt sich (wenn nicht viel Salzsäure vorwaltet, unter Abscheidung von basischem Salz) in Zinnchlorid um; dieselbe desoxydirende Wirkung äußert sie auch auf viele Säuren und Oxyde, z. B. auf Quecksilberoxyd, Quecksilbersalze, schweflige S., Salpetersäure, Silbersalze, Goldauflösung, Eisenoxydsalze ꝛc., die sie entweder ganz reduzirt oder auf eine niedrige Stufe der Oxydation zurückführt.

(Vogel Pogg. Ann. XXIV. S. 104). Auf die Oxyde, deren Metalle Wasser zersetzen, als Manganoxyde, Eisenoxyd ꝛc., wirkt sie entweder gar nicht, oder nur sehr schwer ein, wogegen jedoch Fuchs (Kastn. Archiv V. 78) anführt, daß unter gewissen Umständen das Zinnchlorür allerdings von reducirender Einwirkung auf das rothe Eisenoxyd und die Manganoxyde ist. Das Zinnchlorür verbindet sich mit dem Ammonium zu einem Doppelsalz, welches in Krystallen erhalten werden kann, wenn man das Zinnchlorür mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Oxyduls versetzt und die Auflösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Alkalien fällen aus der Zinnchlorürlösung weißes Zinnoxydul, welches sie, im Übermaß zugesetzt, wieder auflösen. Schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium fällt daraus einen beim Trocknen schwarz werdenden Niederschlag. Das Zinnchlorür wird in der Färberei als Beizmittel und zur Bereitung von Lackfarben häufig unter dem Namen Zinnsalz angewendet; auch dient es als Reagens auf Gold, mit dem es Goldpurpur, und auf Quecksilbersublimat, mit dem es einen grauschwarzen Präcipitat erzeugt. Das Zinnchlorür besteht aus gleichen Atomen Chlor und Zinn.

Das Zinnchlorid, Liba's rauchender Geist (Spiritus fumans Libavii) erzeugt sich beim Verbrennen des Stanniols (Blattzinn) im Chlorgas, worin es bei gewöhnlicher Temperatur sich entzündet und mit rothem Lichte verbrennt; bei der Absorption von Chlorgas durch Zinnchlorür, welche bei höherer Temperatur ebenfalls mit Feuererscheinung statt findet; bei der Destillation von zertheiltem Zinn oder Zinnamalgam mit Quecksilbersublimat im Überschuß, und beim Erhitzen des Zinnchlorürs mit Vitriolöl. Die Bereitung des Liba'schen Geistes geschieht gewöhnlich auf die Weise, daß man geschmolzenes Zinn mit 2 bis 3 Theilen Quecksilbersublimat zusammenreibt, und das Gemenge in einer Retorte mit angefügter Vorlage im Sandbade mäßig erhitzt. Anfangs destillirt eine schwach gefärbte Flüssigkeit über, auf welche bald dicke weiße Dämpfe folgen, welche sich an den innern Wänden der Vorlage anlegen und zu einer durchsichtigen Flüssigkeit verdichten, die das verlangte Produkt darstellt. Dieses, nehmlich das Zinnchlorid, ist eine klare farblose Flüssigkeit von 2,25 sp. G., welche sehr flüchtig ist, beim Zutritt der Luft außerordentlich viele, dicke und weiße, sich schwer fortwälzende Dämpfe ausstößt, die aber bei abgehaltener Luft nicht wahrzunehmen sind, einen äußerst durchdringenden, Husten erregenden Geruch besitzt, sehr ätzend wirkt, mit $\frac{1}{4}$ Th. Wasser vermischt, fest und butterartig (Zinnbutter) wird, mit mehr Wasser aber das flüssige Zinnchlorid darstellt. Das Zinnchlorid gibt mit Goldauflösung keinen Purpur, löst aber Phosphor und Schwefel zu ölartigen Verbindungen auf und übertrifft in der Eigenschaft, thierische Stoffe unverändert aufzubewahren, alle andere Salze, so wie den Alkohol. Das flüssige Zinnchlorid kann auch dargestellt werden durch Auflösen des Zinns in Königswasser, oder durch Zusammenbringen der Zinnchlorürlösung mit nicht zu viel erhitzter Salpeters., oder durch Aussetzen des freie Säure haltenden Zinnchlorürs an die Luft. Das aus den Zinnoxydsalzen durch Alkalien gefällte Zinnoxydhydrat löst sich ebenfalls leicht in Salzsäure zu Zinnchlorid auf. Aus dieser

Auflösung krystallisirt das Zinnchlorid in kleinen Krystallen, jedoch nur schwierig heraus. Die Zinnchloridlösung wird durch Alkalien zerlegt, die Zinnoxydhydrat fällen; sie mischt sich mit Alkohol unter Wärmeerzeugung und gibt, mit diesem destillirt, leichte Salznaptha. Mit Phosphorwasserstoffgas verbindet sie sich zu einer festen Substanz. Das Zinnchlorid wird gleich dem Chlorür in der Färberei als Beize gebraucht. Es besteht aus 1 At. Zinn und 2 At. Chlor.

Diejenigen Chlorverbindungen, welche wegen ihrer bleichenden Eigenschaft im Allgemeinen Bleichsalze genannt werden, entstehen, wenn Chlorgas in verdünnte Auflösungen der Alkalien oder in Kalkhydrat geleitet wird. Balard hat gezeigt, daß sie als Verbindungen von unterchlorigsauren Salzen und Chlormetallen anzusehen sind (s. oben unterchlorige Säure und Kali chloricum). Früher betrachtete man sie als Verbindungen von Chlor mit der unzersetzten Basis, und Berzelius hielt sie für Gemenge aus chlorigsauren Salzen und Chlormetallen.

Chlorkali, unterchlorigsaures Kali (Kali chloratum) wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von 1 Theil kohlensaurem Kali in 12 Th. Wasser so lange Chlorgas streichen läßt, bis sich Kohlensäure zu entbinden anfängt. Die eine Hälfte des Kali hat sich durch Abtreten der Kohlensäure des andern Antheils in doppelt kohlensaures Kali verwandelt, welches auch zum Theil aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt, während das Kali, welches seine Kohlensäure verloren hat, durch Einwirkung des Chlors bestimmt wird, mit diesem zu unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium zusammenzutreten. Die Flüssigkeit, welche jetzt eine blaßgelbe Farbe besitzt, bleicht und zerfrißt Papier und entwickelt beim Kochen Sauerstoffgas. Läßt man noch mehr Chlorgas einströmen, so treibt dieses allmählig sämmtliche Kohlensäure aus und das unterchlorigsaure Kali, so wie das doppelt kohlensaure Kali verwandelt sich völlig in chlorsaures Kali und Chlorkalium (s. Kali chloricum). Das unterchlorigsaure Kali kann man auch durch Zersetzung des Chlorkalks mit kohlensaurer Kaliauflösung auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft darstellen, wenn man von letzterer so viel in eine Auflösung des Chlorkalks gießt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und die über demselben stehende Flüssigkeit abfiltrirt. Die Auflösung des Chlorkali muß in einer gut verstopften Flasche an einem dunklen und kalten Ort aufbewahrt werden. Das Chlorkali läßt sich nicht in trockner Gestalt darstellen.

Chlornatrum, unterchlorigsaures Natrum (Natrum chloratum) wird am besten auf die Weise bereitet, daß man 5 Pfund kryst. kohlens. Natr. in 20 Pf. dest. W. auflöst, die Aufl. in eine Flasche gießt von der Größe, daß sie nur zu $\frac{3}{4}$ gefüllt wird, und nun mittelst einer bis auf den Boden reichenden Glasröhre Chlorgas hineinleitet, welches aus 1 Pf. trocknem Kochsalz, $1\frac{1}{2}$ Pf. Braunstein, $1\frac{1}{2}$ Pf. Vitriolöl und $\frac{3}{4}$ Pf. Wasser langsam entwickelt wird. Während des Hineinleitens des Gases muß man die Flüssigkeit auf einer mittlern Temperatur von etwa + 12° R. zu erhalten suchen.

Das Präparat ist in wohlverschlossenen Flaschen an einem kühlen und dunklen Ort aufzubewahren. Das Chlornatrum kann aber auch, wie das Chlorkali, aus dem Chlorkalk durch Fällen mit kohlensaurem Natrum dargestellt werden. Beim Abdampfen der Auflösung bis zum Salzhäutchen wird eine krystallinische breiartige Masse erhalten, während die zurückbleibende Lauge kohlens. Natrum zurückhält.

Die Auflösungen der Chloralkalien führen auch den Namen Javellische Lauge; ist ihre Farbe rosenroth, so enthalten sie mangansaures Alkali. Sie besitzen einen eigenthümlichen, dem Chlor ähnlichen Geruch und einen herben alkalischen Geschmack. Auf Zusatz einer Säure entwickeln sie viel Chlorgas und kohlensaures Gas, zerstören die organischen Farben, die organischen Stoffe bleichend, entfärben die Indigoauflösung, oxydiren Phosphor, Schwefel und die meisten Metalle, selbst das Quecksilber, lösen Gold auf und zersetzen das Ammoniak und die Schwefelwasserstoffsäure. Die Chlornatrumauflösung wird zur Reinigung alter, stinkender, brandiger und anderer fressender Geschwüre, zur Bereitung von Mundwassern ꝛc. empfohlen. Es wurde auch ein ähnliches trocknes Chlornatrum, durch Leiten von Chlorgas auf gepulvertes und schwach befeuchtetes kohlens. Natrum dargestellt, zum innerlichen Gebrauch vorgeschlagen.

Der Chlorkalk, unterchlorigsaurer Kalk, Bleichpulver (Chloretum calcariae, Calcaria chlorata, Chloris calcicus) wird wegen seiner häufigen technischen Anwendung fabrikmäßig dargestellt. Zu diesem Zweck werden Kammern von Mauerwerk aufgeführt, in welchen sich auf Gerüsten über einander stehende Breter befinden. Man bringt auf diese frisch bereitetes Kalkhydrat und leitet in die Kammer durch die Decke derselben so lange Chlorgas hinein, als der Kalk noch etwas verschluckt, oder bis sich Überschuß von Chlorgas in der Kammer zeigt. Im Kleinen leitet man das Chlorgas mittelst einer weiten Gasleitungsröhre bis auf den Boden eines mit frischem, mit Wasser völlig gesättigtem Kalkhydrat zum Theil gefüllten, geräumigen mehr weiten, als hohen Glasgefäßes unter öfterm Umschütteln so lange, bis die Masse einen starken Chlorgeruch verbreitet. Das Kalkhydrat breitet man in dem Gefäße so aus, daß der kleinste Theil auf die Seite zu liegen kommt, an welcher die Röhre herunter geht, oder, was noch zweckmäßiger ist, man bedeckt den Boden 1 bis 1½ Zoll hoch mit kleinen Stücken Kreide (damit das Chlorgas beim Ausströmen vertheilt, und die Röhre durch das Kalkhydrat nicht verstopft werde), füllt dann das Glas bis auf die Hälfte seines Raums mit Kalkhydrat und läßt nun das Gas eintreten. Da bei der Absorption des Chlorgases Wärme frei wird, so muß man die Flasche mit einem feuchten Tuche umgeben, um sie kühl zu erhalten; denn findet dabei eine bedeutende Erwärmung statt, so entweicht Sauerstoffgas, und das Präparat ist minder wirksam. Nach Ure absorbiren 28 Kalkhydrat das aus einem Gemenge von 20 Kochsalz, 20 Braunstein, 30 Vitriolöl und 10 Th. W. sich entbindende Chlor. Nach beendigter Arbeit schüttet man den Inhalt des Gefäßes heraus, schlägt ihn durch ein Spansieb, damit er gleichförmig gemengt, auch von

der Kreide gesondert werde, und bewahrt ihn in verstopften Flaschen an einem dunkeln Orte auf. Der erhaltene Chlorkalk ist ein Gemenge aus unterchlorigsaurer Kalkerde (eigentlichen Chlorkalk), Chlorcalcium und unverändertem Kalkhydrat. Von Mons empfiehlt: 2 Theile gebrannten Kalk und 1 Th. krystallisirtes Glaubersalz untereinander zu mahlen, wodurch der Kalk zu Hydrat wird, indem das Krystallisationswasser des Salzes zum Kalk übergeht; hierauf wird das Pulver mit Chlorgas gesättigt. Das Glaubersalz gewährt nicht nur den Vortheil, dem Chlor mehr Oberfläche darzubieten, sondern es beweist sich auch dadurch vortheilhaft, daß der Kalk leicht und vollkommen in Hydrat verwandelt wird, weil auch bei hinreichendem Wasser doch noch Kalktheilchen ungelöst bleiben, die erst langsam in Hydrat übergehen, indem trockner Ätzkalk sich nicht mit dem Chlor verbindet. Stellt die Kalkerde ein völlig mit Wasser gesättiges Hydrat dar, so erhält man mit Chlor eine in Wasser vollkommen auflösliche Verbindung, die folglich kein Kalkhydrat mehr enthält. Nach Morin (B. Rep. XXIX. S. 42) kann Kalkhydrat, welches auf 2 At. Kalk 1 At. Wasser enthält, auch nur 1 At. Chlor aufnehmen; enthält dasselbe aber auf 2 Kalk auch 2 At. W., so verbinden sich damit dann 2 At. Chlor. Läßt man das Chlorgas unter öfterem Schütteln in Kalkmilch strömen, so erhält man den Chlorkalk im flüssigen Zustande, die Bleichflüssigkeit, welche sich aber sehr bald selbst in verschlossenen Gefäßen zersetzt. Wird aber Chlor in kochende Kalkmilch geleitet, so bilden sich in Folge der durch die höhere Temperatur gesteigerten chemischen Verwandtschaftskraft Chlorcalcium und chlorsaure Kalkerde.

Der Chlorkalk ist ein weißes Pulver, welches nach Chlor riecht, widerlich scharf schmeckt, an der Luft Kohlensäure anzieht, Chlor entwickelt und zerfließt, am Lichte Sauerstoffgas entbindet und nach und nach ganz in Chlorcalcium umgewandelt wird. Beim Erhitzen desselben wird anfangs Chlor, dann aber auch Sauerstoffgas entwickelt, und der anfangs gebildete chlorsaure Kalk wird dadurch ebenfalls in Chlorcalcium verwandelt. Der Chlorkalk löst sich bei 20° in 10 Th. Wasser, bildet die Bleichflüssigkeit und läßt den überschüssigen Kalk mit Ausnahme einer kleinen Menge, die sich mit auflöst, zurück. Aus der concentrirten Auflösung des Chlorkalks scheiden sich beim Abkühlen lange Krystalle heraus, die nichts Anderes sind, als die bekannte basische Verbindung von Chlorcalcium mit überschüssigem Kalk. Der trockne und flüssige Chlorkalk wirken bleichend und überhaupt zersetzend auf viele organische Substanzen, wie Chlor selbst. Diese Wirkungen werden durch die Zersetzung desselben mittelst freier Säuren beschleunigt und verstärkt, indem sie daraus das Chlorgas in großer Menge entbinden. Der Chlorkalk wird auch zur Darstellung der weißen Zeichnungen auf den türkischroth gefärbten Zeuchen angewendet, zu welchem Zweck der rothgefärbte Stoff mit Weinsteinsäure oder mit saurem schwefels. Kali bedruckt und dann in eine Auflösung des Bleichpulvers in Wasser eingetaucht wird. Die mit der Säure bedruckten Stellen erscheinen nach wenigen Minuten weiß, indem sie durch das dort mittelst der Säure entwickelte Chlor gebleicht werden. Der Chlorkalk kann

auch dazu dienen, Obst-, Wein- und andere Flecken aus Leinen- oder Baumwollenzeug herauszubringen. Seiner Anwendung zum Reinigen des Kornbranntweins ist schon oben bei Alkohol gedacht worden. Er wird ferner zur Zerstörung übler Gerüche organischen Ursprungs, daher bei übelriechendem Athem, Fußausdünstungen, Geschwüren und bei der Section sehr widerlich riechender Leichen benutzt. Hiezu wird die Leiche gewöhnlich einige Zeit vor der Untersuchung in mit flüssigem Chlorkalk getränkte Tücher eingehüllt, und bei der Öffnung derselben werden die verschiedenen Höhlen mit filtrirter Bleichflüssigkeit besprengt. Bei Reinigung der Krankensäle, die nicht geräumt werden können, verdient er zur Vernichtung der darin angehäuften schädlichen Miasmen vor dem Chlorgas den Vorzug, indem die Zersetzung desselben durch das vorhandene kohlensaure Gas nur langsam geschieht, so daß das allmählig entweichende Chlor auch weniger schädlich auf die thierische Ökonomie wirken kann, aber doch durch die lange anhaltende Wirkung die Miasmen zerstört. Will man die Wirkung des Chlorkalks beschleunigen, um den üblen Geruch aus Zimmern bei Reinigung der Cloaken zu ersticken, so übergießt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure, oder vermengt ihn mit gleichen Theilen saurem schwefels. Kali. Große Wirksamkeit zeigt der Chlorkalk auch, der Fäulniß des Fleisches zu begegnen und dasselbe zu conserviren. Man darf hiezu nur in die Schränke, worin man Fleisch aufbewahren will, eine Schale Chlorkalkflüssigkeit stellen. Fängt das Fleisch schon an, in Fäulniß überzugehen, so legt man es erst einige Stunden in Chlorkalklösung und wäscht es darauf in reinem Wasser aus. Selbst altes gesalzenes Fleisch, das faulig geworden war, wurde wieder genießbar, nachdem es mehrere Tage lang in Chlorkalkflüssigkeit gelegen hatte. Die Auflösung des Chlorkalks hat sich auch gegen Ratten sehr wirksam gezeigt, die, wenn man die Flüssigkeit in ihre Aufenthaltsörter sprengt, dadurch vertrieben werden; sie dient ferner auch äußerlich zum Auswaschen ansteckender Geschwüre. Der trockne Chlorkalk bringt mehrere Metalle und Oxyde auf die höchste Oxydationsstufe und verwandelt Alkohol in Chlornaphtha und in leichte Salznaphtha.

Die unterchlorige Säure zerfällt in den Bleichverbindungen schon in einer Wärme von + 30 bis 35, so wie durch Einwirkung von Säuren darauf in ihre Bestandtheile und entläßt im ersten Fall Sauerstoffgas, wenn die Base vorwaltet, bei vorwaltender Säure aber Sauerstoffgas mit Chlorgas gemengt; im zweiten Fall dagegen entweicht Chlorgas gasförmig, während sich zugleich Chlorsäure bildet. Strömt das Chlorgas in die concentrirten Auflösungen der fixen Alkalien oder in kochende Kalkmilch, so wird, wie schon erwähnt wurde, die stärkere Verwandtschaft hervorgerufen, und statt der unterchlorigen Säure Chlorsäure erzeugt.

Guter Chlorkalk muß, mit verdünnter Schwefels. oder Salzs. übergossen, Chlor in Gasform ausgeben; seine Bleichkraft wird nach der Menge der schwefelsauren Indigoauflösung geschätzt, die von ihm entfärbt wird.

Marten's hat in einer Abhandlung über die bleichenden Chlorverbindungen darzuthun gesucht, daß diese Verbindungen als einfache Verbindungen

der Oxyde mit Chlor anzusehen sind und daß Balards Untersuchung über die unterchlorige Säure, diese Ansicht nicht erschüttern könne. Er führt diesen Beweis durch eine genaue Darstellung der Eigenschaften der von ihm entdeckten eigentlichen chlorigs. Salze und der unterchlorigsauren, namentlich der Erscheinungen ihrer Bildung und Zersetzung. Da die Abhandlung Martens mir erst jetzt aus den Annal. d. Ch. et Ph. bekannt geworden ist, so halte ich für nöthig, hier noch das Wesentlichste aus derselben anzuführen. Nach Martens sind 4 Chlorsäuren anzunehmen, welche den 4 Säuren des Schwefels entsprechen.

1.) Die unterchlorige Säure Balards. Das auf gleiche Weise zusammengesetzte Chloroxydul Davys ist nur eine Mengung, aber eine constante aus 1 Vol. chloriger Säure und 3 Vol. Chlor.

2.) Die chlorige Säure (Chloroxyd Anderer), welche mit den Alkalien ganz deutliche Salze gibt.

3.) Die Chlorsäure, für welche er lieber den Namen Unterchlorsäure will, und endlich die Oxychlorsäure, nach dem Verf. Chlorsäure.

Chlorigsaure Salze. Wenn man durch eine wässerige Lösung von Kali, Natrum, Baryt oder durch Kalkmilch chlorigsaures, nach Stadion entwickeltes, Gas leitet, bis kein solches mehr aufgenommen wird, so erhält man neutrale, stark entfärbende Flüssigkeiten, welche bei Zusatz einer selbst schwachen Säure viel chlorigsaures Gas entwickeln. Die bis jetzt dargestellten chlorigs. Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, stabiler als die unterchlorigs. Salze und fällen Silbersalpeter. Daß bei Behandlung einer concentr. Ätzlauge mit chlorigsaurem Gas bald viel chlorsaures Kali niederfällt und Chlorkalium in der Lösung bleibt, welche Erscheinung auf analoge Art auch beim Natrum vorkommt, rührt aber erst von der Zersetzung des bereits gebildeten chlorigsauren Salzes her und wird durch die Schwerlöslichkeit des chlorsauren Salzes bedingt. Sobald nehmlich die Lösung eine solche Concentration erreicht, daß das etwa sich bildende chlors. Kali nicht gelöst bleiben könnte, tritt auch diese Bildung ein, und chlorsaures Kali fällt nieder. Daher kann eine Lösung von chlorigs. Natrum concentrirter seyn, als von chlorigs. Kali, weil das chlors. Natrum löslicher ist, als das chlorsaure Kali. Läßt man nur so viel chlorige Säure in die alkalische Lösung treten, daß sich die Flüssigkeit nicht färbt, so erhält man eine basische chlorigs. Verbindung, die alkalisch reagirt, nur nach Säurezusatz entfärbende Eigenschaften zeigt, selbst im sehr concentrirten Zustande kein chlors. Kali absetzt, aber mit Säuren viel chlorigs. Gas entwickelt. Bei gelinder Wärme oder im Vacuo lassen sich die basisch chlorigs. Salze trocken darstellen. Das basische Kalisalz bildet dem chlors. Kali ähnliche Kryställchen, die sich in trockner Luft gut halten. Die Lösung des basisch chlorigsauren Salzes wird durch mehr hineingeleitete chlorige Säure in den neutralen Zustand übergeführt, wo sie dann die gelbe Färbung zeigt. Die neutrale Lösung nimmt auch überschüssiges chlorigs. Gas auf, welches aber an der Luft allmählig entweicht. Bei einwirkender fortgesetzter gleicher Wärme, zersetzt sich endlich das neutrale chlorigsaure Salz.

Neutrale chlorigs. Salze lassen beim Eindampfen im Vacuo neben Ätzkalk, ein nicht mehr bleichendes Gemenge zurück von chlors. Salze und Chlormetall. Die Chlorverbindungen der basischen Oxyde (Bleichsalze), wenn sie basisch sind, lassen sich wahrscheinlich ebenfalls ohne Zersetzung bis zur Trockne verdampfen, während die gegen Lakmus neutralen, den Sublimat fällenden Bleichsalze sich zersetzen, daher die widersprechenden Angaben über die Möglichkeit, die Bleichsalze in fester Gestalt zu erhalten. Die neutralen chlorigsauren Salze wirken stark entfärbend und oxydirend. Schwefelblei wird augenblicklich in schwefelsaures Blei verwandelt. Ein Gemenge von chlorigs. Salz und Chlormetall entwickelt durch Säurezusatz nur chlorige Säure; die Bleichsalze entwickeln unter gleichen Umständen nur Chlor; sie sind also weder chlorigsaure Salze, noch Gemenge von chlorigs. Salzen und Chlorüren.

Unterchlorigsaure Salze. Diese sind, was die leichtere Zersetzbarkeit im neutralen, als im alkalischen Zustande, das Bleichen u. s. w. betrifft, den chlorigs. Salzen sehr ähnlich. Mit Säuren entwickeln sie unterchlorigsaures, meist mit Chlor gemischtes Gas. Sind sie mit Chlorüren gemischt, so entwickeln sie nur Chlor, da die aus dem Chlorür entwickelte Salzsäure mit unterchlorigen Salzen Wasser und Chlor liefert. Die chlorigsauren Salze zeigen dieß nicht, da die chlorige Säure nicht durch Salzsäure zersetzt wird. Auf ganz gleichem Grunde beruht es aber, daß die Gemenge von chlorsaurem Salze und Chlorür mit einer hinreichend starken Säure chlorigsaures Gas und Chlor liefern; die Chlorsäure wird nehmlich von Salzsäure in der Kälte nicht in Wasser und Chlor, sondern in Wasser, chlorige Säure und Chlor zersetzt. Jene Eigenschaft eines Gemenges von unterchlorigs. Salze und Chlorür hat aber die Ansicht veranlaßt, daß die Bleichsalze ein solches Gemenge seyen. Die Zersetzung durch mäßige Temperaturerhöhung unterscheidet die unterchlorigsauren Salze schon von den Bleichsalzen, welche, wenn kein Chlorüberschuß da ist, bis 80° C., selbst bis 50—60° C., ohne Zersetzung erhitzt werden können. Eine Eigenschaft der Bleichsalze mit Chlorüberschuß läßt sich aber gar nicht unter der Voraussetzung erklären, daß sie Gemenge von unterchlorigsauren Salzen und Chlormetallen seyen. Destillirt man sie nehmlich in einer Glasretorte mit Vorlage, so zersetzen sie sich, wenn sie ins Kochen kommen, ohne Entwickung von Sauerstoff, selbst ohne beträchtliche Chlorentwicklung, aber unterchlorige Säure condensirt sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage zu einer Flüssigkeit, welche alle von Balard beschriebene Eigenschaften der flüssigen unterchlorigen Säure, manche jedoch, wegen der Verdünnung, in etwas geringerem Grade, besitzt. Bricht man das Destillat, so enthält die erste Portion ein wenig freies Chlor, die folgenden sind reine unterchlorige Säure. Man darf jedoch die Bleichflüssigkeit nur zur Hälfte destilliren. Weiterhin findet eine fast totale Zersetzung statt und man erhält ein Gemenge von Chlormetall und ein wenig chlors. Salze. Destillirt man dagegen neutrale Bleichsalze, wie sie durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorkalk erhalten werden, so erhält man nur Wasser, höchstens schwache Spuren von unterchloriger Säure oder Chlor enthaltend. Diese Erscheinung ließe

sich nach Balards Ansicht nur dann erklären, wenn man annähme, das unterchlorigsaure Salz werde durch das freie Chlor zersetzt, unmittelbar darauf auch das freigewordene Oxyd, so daß aufs neue unterchlorige Säure entstehe und ein neutrales Chlorür zurückbleibe, was zu complicirt erscheint. Die flüssige unterchlorige Säure zersetzt Chlorkalium, Chlornatrium rc. unter Chlorentwicklung und Bildung eines den auf gewöhnliche Art dargestellten Bleichsalzen gleichen Körpers. Nach Balard müßte man hier annehmen, die unterchlorige Säure zersetze das so stabile Chlormetall, um eine so wenig stabile Verbindung, wie ein unterchlorigsaures Salz zu erzeugen. Mertens glaubt sogar, daß die Bildung der unterchlorigen Säure in Balards Darstellungsmethode mit Quecksilberoxyd von vorläufiger Bildung eines Bleichsalzes abhänge. — Übrigens können die bleichenden und oxydirenden Kräfte nicht mehr als Beweis für Balards Ansicht dienen, da ja auch die chlorigsauren Salze, welche mit den Bleichsalzen gar nicht verwechselt werden können, diese Eigenschaften besitzen. Was endlich das Verhalten des Silbersalpeters zu Bleichsalzen, nehmlich die Fällung von Chlorsilber und Bildung einer entfärbenden Flüssigkeit, welche sich bald weiter zersetzt, anlangt, so beweist dieses noch nicht, daß sich unterchlorigsaures oder chlorigsaures Silber bilde; es kann sich auch Anfangs ein Silberoxydbleichsalz bilden, welches sich aber schnell in Chlorür und Chlorat zersetzt, wie die concentrirte Lösung von Chlorkali. — Alles scheint demnach zu beweisen, daß die Bleichverbindungen doch als Chlorür von Oxyden angesehen werden müssen. Es scheinen auch ähnliche Sulfure von Oxyden zu bestehen. Frisch gefällte Schwefelmilch löst sich bei 10—20° in Kalilauge zu einer gefärbten Flüssigkeit, welche, mit Salzsäure behandelt, Schwefel fallen läßt, ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln. — Daß das chlorsaure Kali, welches durch Behandlung von Kalilauge mit Chlor erhalten wird, nur ein secundäres Zersetzungsprodukt des ursprünglichen Bleichsalzes (bedingt durch die Schwerlöslichkeit des chlorsauren Kalis) ist und nicht von der durch die Absorption des Chlors erzeugten Hitze abhängt, beweist Folgendes: Leitet man durch eine kochende Lösung von 1 Theil Ätzkali in 4 Theilen Wasser Chlor, so wird Alles absorbirt und man erhält eine stark bleichende Lösung ohne Absatz von chlorsaurem Salze. Läßt man die völlig gesättigte (Sublimat nicht mehr fällende) Flüssigkeit erkalten, so setzt sich nach einiger Zeit chlorsaures Kali ab und die Flüssigkeit verliert ihre entfärbende Kraft. Das chlorsaure Kali ist in gleicher Menge, als wenn man in der Kälte operirt hätte. Zugleich stimmt dieser Versuch nicht mit Balards Ansicht, da sich nicht wohl annehmen läßt, daß sich in der siedenden Flüssigkeit ein unterchlorigsaures Salz gebildet habe und doch eine entfärbende Flüssigkeit erhalten wurde. Es folgt aber hieraus die Regel, daß, um chlorsaures Kali aus Chlorkali darzustellen, man die entfärbende Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzen darf, wenn sie Chlor enthält, da sich sonst unterchlorige Säure und nur wenig Chlorsäure bildet; dagegen kann man das durch Chlorkalk erhaltene neutrale Chlorkali getrost zum Sieden erhitzen, ohne Verlust zu befürchten. Die Concentration der Flüssigkeit darf im ersten Falle daher nur

bei 55—60° geschehen. Will man mittelst Chlorkalk und Chlorkalium chlorsaures Kali darstellen, so ist das vorläufige Erhitzen des Chlorkalks zu unterlassen, indem dadurch wenigstens ⅔ des Chlorkalks in Chlorcalcium verwandelt werden, welches zu Bildung des chlorsauren Kali nicht mehr beitragen kann.

Chromium. Chrom.

Dieses Metall wurde von Vauquelin im sibirischen Bleispathe (chroms. Bleioxyd) entdeckt. Es findet sich am häufigsten als Oxyd, mit Eisenoxydul und Oxyd verbunden, im Chromeisenstein und außerdem noch in einigen Edelsteinen, denen es ihre Farbe gibt, z. B. im Smaragd, Spinell ꝛc., und in geringer Menge auch in den Meteoreisen und Platinerzen.

Das Chrommetall wird dargestellt, wenn man das natürliche chromsaure Bleioxyd in gepulvertem Zustande so lange mit Salzsäure und etwas Alkohol digerirt, bis dasselbe ohne Farbe ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, wobei der größte Theil des entstandenen Chlorbleies zurückbleibt, dieselbe verdunstet, den Rückstand mit Alkohol digerirt, in welchem sich das Chlorchrom mit Zurücklassung des Chlorbleis auflöst, hierauf den Alkohol abdestillirt und das zurückbleibende Chlorchrom in Wasser auflöst. Aus der Auflösung scheidet man durch Ätzlauge das Chrom als Oxyd aus, setzt demselben nach dem Trocknen die Hälfte seines Gewichts Kohlenpulver zu und verwandelt es mit Öl in eine Masse, welche man in einer verklebten Probiertute eine Stunde lang einem heftigen Glühfeuer aussetzt.

Liebig (Pogg. Ann. XXI. 359) stellt das Chrom durch Reduction des glühenden dreifach Chlorchroms oder des Chromchlorürs mittelst hineingeleiteten Ammoniakgases dar, wobei das Metall im ersten Fall schwarz, im zweiten chocoladebraun, pulverförmig zurückbleibt und vom Polirstahl Metallglanz erhält. Das Chrom ist ein weißgraues, höchst sprödes und schwieriger, als Mangan, schmelzendes Metall, das sich an der Luft nicht verändert und ein sp. G. von 5,9 besitzt. Es ist nicht magnetisch, wird von Salpetersäure und selbst von Königswasser fast gar nicht, oder nur sehr wenig angegriffen, von Flußsäure aber unter Wasserstoffgasentwicklung, besonders mit Hülfe der Wärme, vollständig aufgelöst.

Das Chrom verbindet sich mit dem Sauerstoff in 2 Verhältnissen zu Oxyd und zur Säure. Das Oxyd bildet sich beim anhaltenden Erhitzen des Metalls an der Luft, beim Erhitzen der Chromsäure für sich oder beim Zusammenbringen derselben mit desoxydirenden Substanzen. Nach Liebig (B. Jahresb. 12. S. 97) erhält man ein vorzüglich schönes Oxyd, wenn man das Chromchlorür in offnen Gefäßen bis zum Glühen erhitzt. Das Chlorür, sein Wasser verlierend, bläht sich fast wie Alaun auf, und indem sich das Chrom oxydirt, geht vermuthlich nicht bloß Chlor, sondern ein flüchtiges Chromsuperchlorid fort und hinterläßt das gebildete Oxyd um so poröser. Das Oxyd hat eine dunkelgrüne, fast dunkelbraune Farbe und verbindet sich mit Wasser zu einem grünlichgraugefärbten Hydrat, das beim starken Trocknen grün und

nach dem Glühen, wobei es eine starke Feuererscheinung zeigt, dunkelgrün wird, indem es in reines wasserfreies Oxyd übergeht. Das Oxyd scheidet sich als Hydrat aus, wenn man ein Gemisch von chromsaurem Kali, kohlensaurem Kali und salpetersaurem Ammoniak zur Trockne abdampft, den Rückstand gelinde erhitzt, bis er schwarz wird, ihn hierauf in Wasser auflöst und den Theil des Oxyds, der sich wieder gelöst hat, durch Ammoniak fällt. Das Hydrat löst sich leicht in Säuren auf, und die Auflösung hat selbst, wenn sie verdünnt ist, eine dunkel smaragdgrüne Farbe; beim durchscheinenden Kerzenlichte erscheint sie aber violett; das stark erhitzte Oxyd löst sich aber in Säuren nur schwierig und nur mit Hülfe der Wärme in Schwefelsäure auf. Nach Ullgren (Berzel. Jahrb. 15. S. 141) wird das Chromoxyd krystallisirt erhalten, wenn man saures chroms. Kali bei einer noch nicht zum Glühen gehenden Temperatur schmilzt und nun entweder Öl oder Salmiak darauf wirft, jedoch weniger als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich ist, weil sonst die Masse erstarren würde. Alsdann wird sie bis zum Weißglühen erhitzt und, von heißem Sand umgeben, langsam erkalten gelassen. Nach dem Auslaugen des Salzes bleibt ein grünes Chromoxyd zurück, welches in allen Sprüngen oder Blasenräumen mit glänzenden, grünen, sehr kleinen Krystallen besetzt ist, die rhomboëdrisch zu seyn scheinen. Wird das saure Salz vor dem Erhitzen mit Öl gemengt, so wird das Oxyd nicht krystallinisch. Die Chromoxydsalzlösungen reagiren sauer, werden durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt, der mehr oder weniger grüne Niederschlag löst sich aber in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auf. Die Blei-, Quecksilber- und Silbersalze werden von den Chromoxydsalzen nicht gefällt. Man erkennt das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen, smaragdgrünen Farbe, welche dadurch den Glasflüssen vor dem Löthrohr mitgetheilt wird. Er wird jetzt sehr häufig als grüne Farbe, besonders in der Email- und Porcellanmalerei angewendet. Frick (Poggend. Annal. XIII. 491) hat eine einfache Methode angegeben, das Chromoxyd (Chromgrün) im Großen darzustellen. Man glüht Chromeisen mit Salpeter, laugt die Masse mit Wasser aus, und kocht die Flüssigkeit, welche Salpeter, chromsaures Kali und freies Kali enthält, in einem eisernen Gefäße so lange mit Schwefelblumen, als noch Chromoxyd niederfällt. Der Niederschlag wird abgewaschen, in Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen. Der Schwefel oxydirt sich hiebei auf Kosten der Chromsäure zu einer der Säuren des Schwefels, die nun die Stelle der Chromsäure einnimmt. Damit nicht durch den Schwefel auch ein Antheil der gewöhnlich in dieser alkalischen Flüssigkeit aufgelöst gehaltenen Thonerde gefällt werde, schlägt man zuvor die warme chromsaure Auflösung mit einer alkalischen Schwefelleberlösung nieder. Trommsdorf (Erdmanns Journ. XV. S. 98) hat diese Methode im Detail mit allen den Handgriffen mitgetheilt, die sich ihm bei öfterer Wiederholung derselben ergeben haben. Durch Glühen des Oxyds unter Umrühren an der Luft nimmt dasselbe eine dunkelbraune Farbe an und verwandelt sich in Chromhyperoxyd oder chrom-

saures Chromoxyd. Das Chromoxyd besteht aus 1 At. Chrom und 1½ At. Sauerstoff.

Die Chromsäure bildet sich, wenn Chromoxyd (Chromeisenstein) mit Kali bei Zutritt der Luft geschmolzen wird, wo ersteres durch Aufnahme von Sauerstoff in Säure übergeht, die sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet. Sie wird rein erhalten, wenn man 1 Th. chromsaures Bleioxyd, 1 Th. Flußspath und 3 Th. Vitriolöl gelinde in einer bleiernen Flasche erwärmt, auf welche eine größere bleierne Flasche, welche durch mehrere Öffnungen den Luftzutritt gestattet, umgekehrt gesetzt ist. Das in Dämpfen aufsteigende Fluorchrom zerfällt durch die Feuchtigkeit der Luft in entweichende Flußsäure und in sich sublimirende Chromsäure, deren Herabfallen in die untere Flasche durch eine auf deren Mündung gelegte, durchlöcherte Bleiplatte gehindert wird. Bei diesem Proceß gibt die Chromsäure ihren Sauerstoff an das Calcium des Flußspaths ab, wodurch Kalkerde entsteht, die mit der Vitriolsäure zu Gyps zusammentritt; das jetzt außer Verbindung gesetzte Fluor bildet nun mit dem Chrommetall Fluorchrom, das sich durch das Wasser der Luft, welches seinen Sauerstoff an das Chrom, seinen Wasserstoff aber an das Fluor abgibt, in Chromsäure und Flußsäure zersetzt. Die Chromsäure erscheint als eine zinnoberrothe, wollige Krystallvegetation von saurem und herbem Geschmack, welche die Haut gelb färbt, an der Luft zerfließt, in Wasser und Alkohol löslich ist und aus der concentrirten wässerigen Lösung in hellrothen Krystallen anschießt. Sie schmilzt in der Hitze zu einer schön rothbraunen Flüssigkeit und wird dann unter lebhafter Feuererscheinung in grünes Chromoxyd verwandelt. Mit der Schwefelsäure bildet sie eine Doppelsäure in kleinen rubinrothen Krystallen anschießend, welche beim Erhitzen sehr schnell in schwefelsaures Chromoxyd sich umwandelt. Durch die meisten oxydirbaren Körper wird sie zu Chromoxyd desoxydirt und dadurch leicht erkannt. Mit salzfähigen Basen bildet sie die chromsauren Salze, welche sich vorzüglich durch ihre schönen Farben auszeichnen. Die chromsauren Alkalien und Erden, so wie viele chromsaure schwere Metalloxyde, sind gelb, die übrigen chromsauren schweren Metalloxyde haben eine verschieden nüancirte rothe Farbe. Die chromsauren Salze färben vor dem Löthrohr die Glasflüsse grün, und entwickeln in einem Metallgefäß, mit Vitriolöl und zugleich mit Kochsalz oder Flußspath erwärmt, einen rothen Dampf von Chlor- oder Fluor-Chrom. Die Chromsäure verbindet sich mit dem Kali in 2 Verhältnissen. Das neutrale gelbe chromsaure Kali wird erhalten, wenn man 3 Theile höchst fein gepulverten Chromeisenstein mit 2 Th. Salpeter innig vermengt und das Gemenge in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel eine Stunde lang einer starken Rothglühhitze aussetzt. Die Masse kocht man mit dest. Wasser aus, neutralisirt hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit Salpeters., und dampft sie zur Krystallisation ab. Der in Wasser auflösliche Rückstand der geglühten Masse, noch einmal mit der Hälfte seines Gewichts Salpeter geschmolzen und wie vorher behandelt, gibt noch einen Antheil chromsaures Kali. Der beim Erkalten der concentrirten Lauge zuerst anschießende Salpeter muß abgesondert

werden und kann wieder zu einer neuen ähnlichen Arbeit dienen. Das im Handel vorkommende chromsaure Kali soll nach Gruber (Grundzüge der allg. u. med. Chemie. 1836. 1. B. S. 303) oft bis zur Hälfte seines Gewichts mit Salpeter verfälscht seyn. Das reine Salz krystallisirt in zitronengelben Prismen, löst sich in 2 Th. kalten und in jedem Verhältnisse heißen Wassers auf, ist aber in Alkohol unauflöslich. Ein Theil desselben färbt 40000 Th. Wasser noch deutlich gelb; sein Geschmack ist bitter und unangenehm metallisch; es färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen morgenroth, schmilzt aber erst in der Glühhitze nach vorherigem Verknistern. Es muß neutral seyn, auf glühende Kohlen gestreut darf es nicht verpuffen, darf mit Säuren nicht aufbrausen und mit kohlensaurem Kali darf die Auflösung desselben keine Trübung erleiden. Es kann zur Entdeckung mehrerer Metalle dienen, da die Chromsäure auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft mit den basischen Metalloxyden gefärbte meistens in Wasser unauflösliche Salze bildet. So schlägt es die Bleisalze lebhaft gelb nieder; aber auch die Zink-, Wismuth-, Antimon- und Tellursalze erzeugen damit ähnliche gelbe Präcipitate. Quecksilberoxydulsalze werden schön ziegelroth gefällt; die Quecksilberoxydsalze hingegen werden nicht sogleich, sondern erst später gelblichroth niedergeschlagen. Das chromsaure Kali wird durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, wenn es in Wasser aufgelöst ist, dunkelroth gefärbt und in saures rothes chromsaures Kali verwandelt, welches in schönen morgenrothen durchsichtigen Tafeln oder Säulen krystallisirt, bei rascher Krystallisation aber nur dünne Blätter bildet. Es erfordert 10 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, verknistert in der Hitze, schmilzt leichter, als das einfache chroms. Kali, zu einer durchsichtigen, rothen Flüssigkeit, schmeckt kühlend bitter und metallisch, ist luftbeständig und seine wässerige Lösung reagirt sauer.

Das chromsaure Bleioxyd ist als eine feine Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb sehr geschätzt. Es kommt natürlich im rothen Bleispathe vor, bricht aber selten derb, sondern ist mehrentheils in 4seitigen Prismen krystallisirt. Seine Farbe ist roth mit einem Stich ins Gelbe, zerrieben stellt es ein schönes gelbes Pulver dar. Künstlich wird es erhalten, wenn man eine Auflösung des salpetersauren Bleioxyds mit einem schwachen Säureüberschuß durch reines einfach chromsaures Kali fällt und den feuchten Niederschlag an der Luft trocknet. Saures chromsaures Kali bewirkt einen dunkel zitronengelben Niederschlag. Nach Liebig erhält man das Chromgelb am wohlfeilsten, wenn man schwefelsaures Bleioxyd in noch feuchtem Zustande, wie es als Nebenproduct in den Färbereien abfällt, kalt mit einer Auflösung von chromsaurem Kali übergießt. Es erfolgt hier vollständige Doppelzersetzung und das Chromgelb fällt mit einem äußerst schönen Farbenton nieder. Eine andere Farbe wird aus dem chromsauren Blei durch Kochen mit Kaliauflösung oder durch Zusammenschmelzen mit Salpeter erhalten, die Chromroth genannt worden ist. Am schönsten erhält man diese Farbe, wenn man 1 Th. Chromgelb und 4 Th. Salpeter nimmt; zur Erzeugung der tiefsten Nüance von Roth sind jedoch auf 1 Th. Chromgelb 5—6 Th. Salpeter erforderlich.

Chromchlorür bildet sich durch Auflösen des Chromoxyds in Salzsäure, und Cromchlorid entsteht, wenn man chromsaures Bleioxyd mit Kochsalz und Vitriolöl destillirt und das sich entwickelnde Gemenge von Chlorgas, salzsaurem Gas und Chromchloriddampf durch eine erkältete Röhre leitet, in welcher sich letzterer verdichtet. Es stellt eine blutrothe sehr flüchtige Flüssigkeit dar, die sehr flüchtig ist und an der Luft einen der salpetrigen Säure ähnlichen Dampf ausstößt. Schwefelchrom entsteht, wenn das Chlorür in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird und bildet eine krystallinische, glänzend schwarze Masse. — Die Chromsäure besteht aus 1 At. Chrom und 3 At. Sauerstoff. Die Chromsäure und das saure chromsaure Kali, welches letztere jetzt in der Färberei stark gebraucht wird, sind beide sehr ätzende Gifte. In Glasgow hat man schon längst beobachtet, daß Arbeiter in Färbereien, wenn sie ihre Finger und Hände in eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali tauchen, sehr schlimme tieffressende Geschwüre an Händen und Armen bekommen. Es wird daher auch als Ätzmittel angewendet und leistete bei Warzen, die auf fürchterliche Art ausgebreitet waren, und wo alle andern Mittel nichts ausrichteten, die beste Hülfe. Innerlich genommen, wirkt das saure chromsaure Kali tödtlich. Ein Arbeiter wollte eine Kufe, worin sich eine Auflösung dieses Salzes befand, mittelst eines Hebers entleeren, und als er aus letzterem die Luft auszog, kam ihm etwas von der Lauge in den Mund. Ohnerachtet er glaubte durch Ausspucken die Flüssigkeit gänzlich aus dem Munde gebracht zu haben, fühlte er nach wenigen Minuten starke Hitze im Schlunde und Magen, es folgte heftiges Blut- und Schleimbrechen, bis nach 5 Stunden der Tod dem Leiden ein Ziel setzte. Kohlensaure Magnesia in Wasser gerührt, ist bei diesen Vergiftungen das beste Hülfsmittel.

Cuprum. Kupfer.

Das Kupfer ist seit den ältesten Zeiten bekannt und eines von den Metallen, die am häufigsten in der Natur verbreitet sind. Es machte den Hauptbestandtheil in den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, welche wegen der damaligen Seltenheit des Eisens gewöhnlich aus Kupfer mit Zinn versetzt bestanden. Man findet das Kupfer im Mineralreiche a.) gediegen, b.) oxydirt, als rothes Kupfererz, Kupferblau, Berggrün, Kupferschwarz ꝛc., c.) vererzt, als Schwefelkupfer, entweder für sich (Kupferglanz), oder mit andern Schwefelmetallen zu Kupferkies, Buntkupferkies, Fahlerz ꝛc. vereinigt, oder mit Selen verbunden, als Selenkupfer, Selen-Silberkupfer ꝛc., d.) mit Säuren verbunden, als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures und arsenicksaures Kupferoxyd. Auch im organischen Reiche ist es häufig verbreitet; jedoch wird es immer nur in geringer Menge daselbst angetroffen. Sarzeau fand es in der Asche der China, des Krapps, Kaffees, im Mehl des Weizens, im Ochsenblute, der Alantwurzel ꝛc.

Das Kupfer wird aus den Erzen, welche es als Oxyd oder mit Kohlens. verbunden enthalten, durch Schmelzen mit Kohle und dem nöthigen

Flusse gewonnen. Die größte Menge Kupfer gewinnt man aber aus dem reinen oder mit andern Schwefelmetallen gemischten Schwefelkupfer. Dieses wird wiederholt geröstet und mit quarzhaltigen Mineralien geschmolzen, wodurch Schwefel und Arsenik verflüchtigt, das Eisen aber verschlackt wird. Das dadurch erhaltene kupferreichere Schwefelkupfer führt den Namen Kupferstein, Rohstein, geht durch mehrmaliges Rösten und darauf folgendes Schmelzen in sogenanntes Schwarzkupfer über, welches zwar reiner, als der Kupferstein ist, aber noch Schwefel, Eisen, Blei ꝛc. enthält, und so wenig Festigkeit besitzt, daß es nicht verarbeitet werden kann. Das Schwarzkupfer wird nun durch einen Oxydationsproceß, der die fremden Beimengungen abscheidet, zu Garkupfer gemacht, wenn es aber hinreichend Gold und Silber enthält, vorher mit Blei ausgezogen oder der Seigerung unterworfen. Dieser Proceß, darin bestehend, daß man das Schwarzkupfer auf einem Heerde aus Kohlenstaub und Lehm schmilzt und so lange in Fluß erhält, als sich noch Schlacke absetzt, was man durch Zutritt der Luft noch zu beschleunigen sucht, befreit zwar das Kupfer von den fremden Metallen, allein es tritt jetzt Kupferoxydul mit dem Kupfer in Verbindung, scheinbar eine völlig gleichartige Masse bildend, aus welcher sich aber das Oxydul durch Umschmelzen ohne Reduktionsmittel nicht wieder absondern läßt. So wie das Kupfer gar ist, welches sich dadurch zeigt, daß jetzt die auf der Oberfläche des Metallbades sich absondernde Schlacke durch Kupferoxydul sehr stark roth gefärbt erscheint, spritzt man heißes Wasser auf das Kupfer. Die erstarrte Oberfläche wird mit einer Zange herausgerissen; auf das unter derselben befindliche, noch flüssige Metall wird abermals W. gespritzt, und durch Wiederholung dieser Operation die ganze Masse in Scheiben, welche Rosetten heißen, verwandelt. Das mit Oxydul verbundene Kupfer ist in der Festigkeit so vermindert, daß es in der gewöhnlichen Temperatur kaltbrüchig erscheint. Es ist daher noch ein zweiter Reinigungsproceß nöthig zur Abscheidung des Oxyduls, der den Namen Hammergaarmachen des Kupfers führt; das gewonnene Kupfer heißt dann hammergaares Kupfer. Das Kupfer wird dazu noch einmal unter glühenden Kohlen vor dem Gebläse geschmolzen, und in eiserne, erwärmte, mit Staubkalk ausgestrichene Gießpuckel gegossen, dann gehämmert und ausgeschmiedet. Wird der Proceß des Hammergaarmachens zu lange und unter Umständen, welche wieder Bildung des Oxyduls herbeiführen, fortgesetzt, so nimmt das Kupfer wieder Oxydul auf und geht in seinen vorigen Zustand zurück. Man sagt jetzt, es sey übergar geworden. Aus den schwefelhaltigen Kupfererzen läßt das metallische Kupfer sich auf dem nassen Wege gewinnen, indem man es durch Rösten und Ausstellen an die Luft in schwefelsaures Kupfersalz verwandelt und in seine Lauge alles Eisen legt, um welches herum das Kupfer sich ansetzt. In einigen Gegenden findet sich in der Natur Kupfervitriol in Wasser aufgelöst, welcher dann gleichfalls auf die angegebene Art zur Erzeugung des Kupfers (Cementkupfers) benutzt wird. Eine vorzüglich reine Sorte ist das japanische. Es kommt in kleinen Barren zu uns, ist äußerst geschmeidig und von sehr feinem Korn. Ein noch un-

reines Kupfer kann durch ½stündiges Weißglühen mit ⅛ Salpeter in einem bedeckten Tiegel von andern unedlen Metallen befreit werden, indem diese zum Sauerstoff eine nähere Verwandtschaft haben, als das Kupfer. Beim Gaarmachen zerplatzen oft eine Menge Blasen auf der Oberfläche des flüssigen Metalls, verursachen ein Spritzen desselben, und liefern ein feines Kupferpulver; welches aus lauter kugelförmigen Körnern besteht und Spritzkupfer heißt.

Das Kupfer hat die bekannte hell röthlichbraune Farbe, die man mit dem Namen kupferroth zu bezeichnen pflegt, welche Farbe jedoch nach Verhältniß der Reinheit und Güte des Metalls bald heller, bald dunkler erscheint. Beim Reiben verbreitet das Kupfer einen unangenehmen Geruch, der sich auch zeigt, wenn man es mit schweißigen Händen anfaßt; sein Geschmack ist gleichfalls unangenehm zusammenziehend und eckelerregend. Es besitzt einen starken Glanz, ist sehr klingend und hat nach dem Eisen die die größte Härte und Elasticität. Es wird von dem Messer kaum angegriffen; durch Hämmern wird seine Härte vermehrt. Das sp. Gew. des geschmolzenen Kupfers beträgt 8,85, das des geschmiedeten oder gewalzten ist 8,95. Es ist sehr dehnbar, obwohl minder als Gold und Silber, kann daher zu den dünnsten Blättchen ausgehämmert (falsches Blattgold) und zu einem feinen Draht, der so dünn, wie ein Menschenhaar ist, ausgezogen werden. Der Bruch des Kupfers ist dichtkörnig, zuweilen hackig. Minima von fremden Beimengungen oder Mischungen äußern, so wie auf alle Metalle, auch bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit, Glanz, Farbe und Textur des Kupfers. Ist das Kupfer völlig rein, so besitzt es in allen Temperaturen bis zur Schmelzhitze den höchsten Grad der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, leistet auch beim Zerreißen und Zerbrechen den größten Widerstand, ist aber weicher, als manches unreine Kupfer. Ein Kupfer, welches rein genug ist, zu den feinsten Drähten und Blechen ausgedehnt werden zu können und in allen Graden der Temper. eine hinreichende Festigkeit besitzt, um weder zu zerreißen, noch Kantenbrüche zu erhalten, aber eine hohe Temperatur erfordert, um die durch das Ausstrecken des Metalls erhaltene Härte und Sprödigkeit wieder zu verlieren, ist demohnerachtet noch nicht rein genug, um bei der Plattirung mit Gold oder Silber Anwendung zu finden. Zu diesen Arbeiten ist erforderlich, daß es die bei der Bearbeitung erlangte Sprödigkeit in der Schmelzhitze des Zinns vollständig wieder verliert; denn die Plattirung wird unscheinbar, wenn zur Aufhebung der durch die Bearbeitung entstandenen Sprödigkeit eine hohe Temperatur erforderlich ist, weil sich das zum Plattiren angewandte Metall in der hohen Temperatur mit dem Kupfer vereinigt. Die Beimengungen des Kupfers verursachen auch, daß sich seine Festigkeit vorzüglich in höherer Temperat. vermindert, also mehr rothbrüchig als kaltbrüchig wird. Eisen ertheilt dem Kupfer eine sehr rothe Farbe und macht es selbst dann kaltbrüchig, wenn der Gehalt davon sich nicht mehr bestimmen läßt. Zink vermindert die Festigkeit in gewöhnlicher Temperat. wenig, aber schon in der braunrothen Glühhitze wirkt 0,6 PC. so nachtheilig auf das Kupfer, daß es Kantenrisse

bekommt. Zinn äußert ähnliche Wirkungen. — Das Kupfer schmilzt in der Weißglühhitze bei + 1132° nach Daniell's Registerpyrometer; wird der Grad der Hitze verstärkt, so verdampft es. Beim langsamen Erkalten bilden sich in schmelzendem Kupfer octaëdrische und kubische Krystalle, welche oft in einander gefügt sind. Es ist einer der besten Wärmeleiter. Beim Erstarren bietet das Kupfer dieselben Erscheinungen dar, als Wasser, Silber und Wismuth. Es dehnt sich nehmlich scheinbar aus, d. h. es erfüllt nach dem Erstarren einen größern Raum, als im geschmolzenen Zustande. Das mit dem Minimo von Kohle verbundene, so wie auch dasjenige, welches einen geringen Antheil Orydul aufgenommen hat, besitzt dieselbe Eigenschaft, sich beim Erkalten in den Formen, in die es ausgegossen worden, auszudehnen; man nennt dieß in den Formen steigen. Nur das reine Kupfer und, wie eben angeführt wurde, das mit etwas Kohle oder Orydul verbundene ist diesem Steigen unterworfen; je stärker das Kupfer vor dem Ausgießen in die Form erhitzt worden war, desto mehr pflegt es zu steigen; entblößt man die Oberfläche des flüssigen, im Heerd eingeschmolzenen Metalls, so werden noch, ehe die Erstarrung auf der Oberfläche eintritt, Kupferkügelchen, denen man den Namen Streu- oder Spritzkupfer gegeben hat, als ein feiner und oft sehr dichter Regen, mit großer Gewalt in die Höhe geschleudert. Diese merkwürdige Erscheinung bietet nur das reine Kupfer dar, und nur in den angegebenen Zuständen der Gaare. Das Steigen des Kupfers ist der Bearbeitung desselben höchst nachtheilig, indem es dann unter den Hämmern und Walzwerken unbrauchbar wird, da durch das krystallinische Gefüge Höhlungen entstanden sind. Das Steigen wird nur dadurch verhindert, daß man das flüssige Metall bis zu einer gewissen Temperatur sich abkühlen läßt, ehe es in die Formen gegossen wird, damit es schnell zur Erstarrung gelangt. Ist die richtige Temperatur beim Ausgießen nicht getroffen, so läßt sich das Steigen beim Erstarren nicht verhindern. Wartet man mit dem Ausgießen zu lange, so erstarrt das Metall im Tiegel, wird unförmlich und ebenfalls unbrauchbar. Den richtigen Punkt zu treffen, bei welchem es in die Formen gegossen werden muß, um nicht zu steigen, ist so schwierig und erfordert eine so genaue Kenntniß von dem Verhalten des Kupfers in der Schmelzhitze, daß man die zur Beurtheilung der Temperatur leitenden empyr. Kennzeichen als ein Geheimniß auf den Hüttenwerken bewahrt. Das unreine Kupfer erstarrt ganz ruhig, kann auch in Formen gegossen werden, ohne zu steigen; es zieht sich vielmehr beim Erkalten zusammen, indem es, dem allgemeinen Gesetz folgend, nach dem Erkalten einen kleinern Raum, als im geschmolzenen Zustande, einnimmt. Eine gewisse größere Menge Kupferorydul, dem Kupfer beigemischt, hebt das Steigen auf; allein es macht das Kupfer kaltbrüchig, und diese Wirkung bringen auch andere Metalle hervor. Bei dem Kupfer scheint das Zerreißen der Masse ganz allein die Folge der Cohäsionsverhältnisse zu seyn, welche beim Starrwerden eintreten; denn es bilden sich im Innern der Masse Höhlungen und Poren, die der Menge der aufgestiegenen Vegetationen entsprechen. Eine Entwicklung von Gas findet dabei

nicht statt. Die Fabrikanten der ächten Goldgalonen ertheilen dem Kupfer einen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit, wie es ihn bei dem gewöhnlichen Kupferproceß nicht erlangt; allein die Verfahrungsweise wird geheim gehalten. Berthier, der ein solches Kupfer analysirte, fand darin außer 99,12 reinem Kupfer, 0,88 fremde Stoffe, welche aus Kalium, Calcium und Eisen bestanden.

Das Kupfer wird zuweilen als feine Kupferfeile oder gefälltes Kupfer (ein mattes Pulver, das durch Druck metallisch glänzend wird) innerlich angewendet.

An der trocknen Luft verändert sich das Kupfer bei gewöhnlicher Temper. nicht, ist die Luft feucht, so oxydirt es sich nach und nach, verliert seinen metallischen Glanz und überzieht sich mit einer dunkelgrünen Rinde, welche aus Kupferoxyd, Kohlensäure (zuweilen auch Ammoniak) und Wasser besteht. Dieser Überzug ist es, welcher die alten bronzenen Statuen, Medaillen, Geräthschaften bedeckt und unter dem Namen des edlen Rostes (Aerugo nobilis Patin) bekannt ist. Etwas schneller erfolgt die Oxydation des Kupfers in lufthaltigem Wasser, und in Salzwasser wird es bald zu Kupferchlorid zerfressen. Metalle, welche in Berührung mit Kupfer positiv elektrisch werden, wie z. B. Zink und Eisen, wirken dieser Thätigkeit des Salzwassers entgegen und schützen das Kupfer vor Zerstörung, wenn man sie damit mechanisch verbindet. Längere Zeit unter der Erde vergrabenes Kupfer ist mit einer Rinde von grünem kohlens. Kupferoxyd überzogen; zwischen dieser und dem Metall findet sich eine Schicht krystallisirtes Kupferoxydul. Bei einem Grad der Wärme, der noch lange nicht an die Glühhitze reicht, läuft das Kupfer mit verschiedenen Farben roth, gelb, blau, violett, je nachdem es mehr oder weniger erhitzt worden, an. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich der Oxydation des Kupfers zuzuschreiben; denn bei stärkerer Erhitzung entsteht auf der Oberfläche des glühenden Metalls eine dünne Lage von Oxyd (Kupferhammerschlag), die durch Hämmern leicht abspringt. Zu gleicher Zeit erhält die Flamme der Feuerung eine schöne bläulichgrüne Farbe. Geschmolzenes Kupfer brennt bei verstärkter Glut und freiem Zutritt der Luft (noch besser, wenn man einen Strom von Sauerstoffgas darauf leitet) mit einer grünlichen Flamme, welche sich in einem Rauch verliert, der an benachbarten kühlen Körpern als ein grüngrauer Staub, Kupferblumen genannt (Flores cupri), die vollkommenes Kupferoxyd sind, sich ansetzt. Die Kupferblumen sind, wie das Metall selbst, sehr feuerbeständig, und nur, indem das schmelzende Kupfer an der Luft verbrennt, erfolgt jene Verflüchtigung. Auf das Wasser hat das Kupfer weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur eine Einwirkung. Man kennt drei Oxydationsstufen des Kupfers: das Kupferoxydul, das Kupferoxyd und das Superoxyd.

Das Oxydul kommt in der Natur als Rothkupfererz vor und bildet sich unter Wasserstoffgasentbindung beim Erhitzen des Kupfers mit conc. Salzsäure; beim Glühen eines Gemenges von 4 Th. fein zertheiltem Kupfer und 5 Th. Kupferoxyd (reinem Kupferhammerschlag) oder, wenn man nach Lie-

big und Wöhler trocknes Kupferchlorid in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt, wodurch es in Chlorür übergeht, dann 10 Th. davon mit 6 Th. wasserfreiem kohlens. Natrum vermengt und das Ganze bei gelinder Glühhitze in einem bedeckten Tiegel schmilzt. Aus der geschmolzenen Masse zieht man das erzeugte Kochsalz mit Wasser aus, wobei das gebildete Kupferoxydul als ein schön rothes Pulver zurückbleibt, das man auswäscht und trocknet. Almroth behandelt Glühspan von Kupferscheiben oder absichtlich im Muffelofen bereiteten Glühspan mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst und das Oxydul, welches die größte Menge ausmacht, zurückläßt. Dünne Flitter desselben sind durchsichtig. Erhitzt man arseniksaures Kupferoxydul (Schweinfurter Grün) mit überflüssigem Kali und entfernt das arseniksaure Kali durch Auswaschen der Masse, so bleibt sehr reines Kupferoxydul zurück. Endlich bildet sich auch Kupferoxydul beim Digeriren von Salmiakgeist mit überflüssigem Kupfer in verschlossenen Gefäßen, so wie bisweilen durch Oxydation des Kupfers an feuchter Luft und beim Kochen eines Kupferoxydsalzes mit Zucker oder Honig. Das natürliche Kupferoxydul (Rothkupfererz) kommt in cochenillrothen, ins Bleigraue gehenden Octaedern von 6,0 spec. Gewicht vor. Durch schwache, hydroelectrische Wirkung hat Becquerel aus dem salpetersauren Kupferoxyd nach mehreren Monaten kleine glänzende, würfelförmige, rothe Kupferoxydulkrystalle erhalten. Gewöhnlich erhält man das Kupferoxydul in Gestalt eines bräunlich rothen, an der Luft unveränderlichen Pulvers, welches aus seiner Auflösung in Salzsäure mittelst eines Alkali als Kupferoxydulhydrat gefällt wird und einen hochgelben Niederschlag bildet, der an der Luft in Oxydhydrat übergeht und in der Hitze sein Wasser verliert. Wird die Auflösung des Kupferchlorürs mit Ammoniak gefällt, sodann mit einem Überschusse dieses Fällungsmittels versetzt, so löst sich der Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die an der Luft durch Oxydation des Oxyduls blau wird. Die Kupferoxydulsalzlösungen werden an der Luft in Oxydsalze verwandelt, durch phosphorsaure Alkalien weiß (der Niederschlag wird an der Luft blaugrünlich), durch Cyaneisenkalium ebenfalls weiß (der Präcipitat erscheint an der Luft bald braun), durch Schwefelwasserstoff braun gefällt. Glasflüsse färbt das Kupferoxydul rubinroth. Das Kupferoxydul besteht aus 1 Doppelat. Kupfer und 1 At. Sauerstoff. Mit den meisten Säuren zusammengebracht zerfällt das Oxydul entweder in Metall und Oxyd, oder es oxydirt sich vollständig auf Kosten der Säure.

Das Oxyd kommt im unreinen Zustande als Kupferschwärze in der Natur vor, und wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von salpeters. oder kohlens. Kupferoxyd erhalten. Von dem geglühten Kupfer, welches sich während des Glühens mit einer Lage Oxyd bedeckt, fällt es beim Erkalten, oder wenn man das glühende Metall in Wasser ablöscht, in Schuppen ab. Dieses Oxyd wird gleichfalls erhalten, wenn man Kupfer in Schwefelsäure oder Salpeters. auflöst, das Oxyd durch Alkali fällt und es dann zur Verjagung des Wassers gehörig ausglüht. Das Kupferoxyd stellt gewöhnlich ein kohlschwarzes oder bräunlichschwarzes Pulver dar, welches auch

durch Zusammenschmelzen mit reinem Kalihydrat, nachdem man aus der geschmolzenen Masse durch Behandlung mit Wasser das Alkali entfernt hat, in metallisch glänzenden Krystallen gewonnen werden kann. Es ist geschmacklos, in Wasser unlöslich, feuerbeständig, hat ein sp. G. von 6,13, wird durch Wasserstoffgas schon bei geringer Wärme unter Feuererscheinung, durch Kohle in der Glühhitze reducirt und ertheilt der Flamme des Alkohols eine grüne, der Flamme brennender Kohlen eine blaue Farbe. Kohlenpulver, das mit kohlens. Kupferoxyd vermischt worden ist, glüht, einmal angezündet, fort unter Zurücklassung von Kupferoxyd. Nach Martius (B. Rep. XLI S. 291) wirkt das Kupferoxyd in der Glühhitze auf Silbergefäße ein; als er öfters Kupferoxyd in einem Silbertiegel glühte, wurde dieser an der Stelle, wo gewöhnlich das Oxyd lag, härter und minder biegsam und schmolz endlich bei so schwachem Feuer, daß es kaum hingereicht haben würde, einige Unzen W. zum Kochen zu bringen, an der Stelle, wo das Kupferoxyd die Atmosphäre berührte; das Silber stellte theilweise mit dem Kupferoxyde eine homogene Masse dar. Das Kupferoxyd wird wegen seiner leichten Desoxydation zur Analyse organischer Körper gebraucht. Eine Reduktion des Kupferoxyds durch Einfluß des Lichts beobachtete Ehrmann (B. Rep. 49. S. 112), als er eine Auflösung von kupferhaltigen Stahlkugeln an einen Ort gestellt hatte, wo einen ganzen Nachmittag das Licht darauf einwirkte. Die innere Fläche des Glasgefäßes war an der Stelle, die das Licht beschienen hatte, mit äußerst zarten, glänzenden Kupferhäutchen überzogen.

Mit Wasser verbindet sich das Kupfer zu Kupferoxydhydrat. Man erhält dasselbe, wenn man eine Kupferoxydsalzlösung mit einer reinen Ätzkalilauge in gehöriger Menge fällt. Der entstandene Niederschlag hat eine schöne blaue oder grünlichblaue Farbe, ist sehr voluminös, leicht zerreiblich, verliert in der Wärme leicht sein Wasser und wird schwarz. Dieselbe Verwandlung erfährt er auch durch kochendes Wasser, bleibt aber an der Luft unverändert. Beim Trocknen setzt man dem Kupferoxydhydrat gewöhnlich Leim zu, indem es sonst schwer, ohne daß es sich schwärzt, getrocknet werden kann. Herberger (B. Rep. n. R. Band 1. S. 269) bedient sich einer einfachen Trocknungsmethode, um dasselbe in vollkommenster Schönheit zu erhalten, darin bestehend, daß man den Präcipitat bestens ausgewaschen und zwischen Papier oder Leinwand etwas ausgepreßt in einer Schweinsblase trocknet. Das Kupferoxydhydrat bildet nach dem Trocknen zerbrechliche Stücke, wie das Berlinerblau, und seine Farbe in vollkommen reinem Zustande ist die eines dunkeln Türkisses. Man bedient sich desselben wegen seiner schönen Farbe, als Malerfarbe. Alle Säuren führen es in den salzigen Zustand zurück: Kohlensäure z. B. verändert seine Farbe und sein Volum und verwandelt es in schön grünes, in stärkern Säuren mit Brausen auflösliches Pulver, auf welches siedendes Wasser keine Wirkung hat. Die feuerbeständigen Alkalien, so wie das Ammoniak lösen nur das Hydrat auf und verbinden sich nicht anders mit dem Kupferoxyde, als in sofern es, durch sie aufgefordert, in solches übergeht. Das Oxyd besteht aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff.

Das Kupfersuperoxyd, welches noch einmal so viel Sauerstoff als das Oxyd, enthält, ist von Thenard vermittelst des Wasserstoffsuperoxyds dargestellt worden. Es besitzt eine dunkelgelbbraune Farbe.

Die meisten bekannten Säuren greifen das metallische Kupfer an; sie lösen mehr oder weniger davon auf und bilden blaue, blaugrüne, oder grüne Auflösungen; dieselben Auflösungen bilden sie mit dem Oxyde des Kupfers.

Das Verhalten der Schwefelsäure zum Kupfer ist schon bei Beschreibung des schwefelsauren Kupfers (s. Cupr. sulphuric.) angeführt worden. Die Salpetersäure löst das Kupfer selbst im verdünnten Zustande auf, unter Entwicklung von vielem Salpetergase; die Auflösung, welche anfangs grün ist, aber nach Absetzung eines gelben Pulvers (wahrscheinlich basisches salpeters. Kupfer) schön blau wird, gibt durch Abdampfung und Abkühlung das salpetersaure Kupferoxyd in lasurblauen, 4seitigen Säulen, die im Wasser und Alkohol leicht auflöslich sind und an der Luft zerfließen. In der Glühhitze wird es zersetzt, und braunes Oxyd bleibt zurück. Das Verhalten des Chlors und der Salzsäure zum metallischen und oxydirten Kupfer wurde schon unter dem Artikel Cuprum muriaticum näher beschrieben. Die Kohlensäure greift das metallische Kupfer nicht an, verbindet sich aber mit demselben zu kohlens. Kupferoxyd. Dieses kommt natürlich vor als Kupferlasur mit Kupferoxydhydrat verbunden und krystallisirt in dunkelblauen, schiefen, rhombischen Säulen oder bildet als Bergblau eine himmelblaue, erdig zerreibliche Masse. Durch Fällen einer verdünnten Kupfervitriollösung mit einfach kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags mit kaltem Wasser erhält man eine ähnliche Verbindung. Ein halb kohlensaures oder basisch kohlens. Kupferoxyd kommt im wasserhaltigen Zustande als Malachit natürlich vor. Dieser ist smaragdgrün, krystallisirt in Nadeln und Blättchen oder erscheint als faserige dichte Masse. Diesem ähnlich ist das Mineral oder Berggrün, welches im Großen aus den Cementwässern beim langsamen Durchsickern durch das Gebirge in besonders vorgerichteten Stollen oder Kasten sich absetzt. Wird eine heiße Kupfervitriollösung mit kohlens. Kali gefällt, so erhält man einen blaulichgrauen Niederschlag, welcher sammt dem aus Kupferoxydhydrat durch Anziehen von Kohlens. aus der Luft gebildeten kohlensauren Kupferoxyd eine dem Malachit ähnliche Zusammensetzung hat. Die sich an kupfernen Gefäßen, deren Reinigung vernachlässigt wird, ansetzende grüne Materie, die im gewöhnlichen Leben Grünspan heißt, ist ebenfalls nichts Anderes, als basisch kohlensaures Kupferoxyd. Durch Einwirkung der Wärme werden die kohlensauren Kupfersalze zersetzt und zu schwarzem Kupferoxyd zurückgeführt. Pflanzensäuren lösen das Kupfer nur unter gleichzeitiger Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf; die Auflösung findet also nur an den Stellen statt, wo Säure und Luft gleichzeitig das Metall berühren; man kann daher ohne Gefahr solche saure Flüssigkeiten in einem blanken Kupferkessel kochen; indem der entweichende Wasserdampf den Zutritt der Luft verhindert, aber erkalten dürfen sie nicht darin. Eben so wird kein Kupfer aufgenommen, wenn der

Kessel verzinnt ist oder ein Stück Zinn darin liegt; denn das letztere wird dadurch positiv-electrisch, das erstere negativ-electrisch, dafür wird aber die Auflöslichkeit des Zinns gesteigert. Die Conditors haben auch schon längst beobachtet, daß mit vegetabilischen Säuren versetzter Syrup, der in kupfernen Gefäßen gekocht wird, von diesen keinen üblen Geschmack oder Kupfergehalt annimmt, wenn man nur das Kochen schnell verrichtet und die Flüssigkeit nicht darin erkalten oder stehen läßt. Versäumt man freilich diese Vorsichtsmaßregeln, dann erfolgt schnell bei Zutritt der Luft Bildung von Oxyd und Auflösung desselben in der Flüssigkeit.

Die Kupferoxydsalze sind im wasserleeren Zustande meistens weiß, im wasserhaltigen blau oder grün, in Wasser gewöhnlich löslich, widerlich metallisch schmeckend und giftig. Sie werden durch reine Alkalien in geringer Menge hinzugefügt, hellgrün (basisches Salz) und bis zur Entziehung aller Säure hinzugefügt, himmelblau (Hydrat) gefällt, und dieser Niederschlag löst sich in einem Überschuß des Ammoniaks mit tief azurblauer Farbe wieder auf; kohlensaure Alkalien fällen daraus hellgrünes kohlens. Kupferoxyd, das sich in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. Cyankalium schlägt die Kupfersalze gelb nieder, der Niederschlag wird auf Zusatz von Salzsäure weiß käsig. Sehr empfindliche Reagentien auf die Kupferoxydsalze sind das Cyaneisenkalium, die Hydrothionsäure und das metallische Eisen (s. Cuprum aceticum S. 50), wobei noch zu bemerken ist, daß die durch Cyaneisenkalium entstehende braunrothe Farbe bei einer 160000fachen Verdünnung des Kupfersalzes ins Rosenrothe übergeht.

Eine feine Stahlnadel, so in die Flüssigkeit aufgehängt, daß sie bis zur Hälfte ihrer Länge eintaucht, ist vorzüglich zur Niederschlagung eines kleinen Antheils Kupfer geschickt. Auch Zink, Kadmium und Blei fällen das Kupfer aus seiner Auflösung metallisch. Die Galläpfeltinktur fällt die Auflösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, und die Säure nicht zu sehr vorwaltet, braun, hineingestellter Phosphor dagegen blau. Die geistige Guajacholztinktur färbt sie bei Zusatz von Blaus. oder blausäurehaltigen Flüssigkeiten blau. Mit Borax oder phosphors. Natrum geben die Kupfersalze vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme eine grüne, in der Reduktionsflamme eine braune Perle; mit kohlens. Natr. werden sie in der innern Flamme mit einer kleinen Detonation zu Kupfer reduzirt. Eines der feinsten Reagentien für aufgelöstes Kupfer ist nach Marx (Berz. Jahresb. 10. S. 117) die Butter; sie zeigte dasselbe in einer mit Kupferfeilspähnen und Kochsalz gekochten und filtrirten Flüssigkeit durch eine grüne Färbung, die sie annahm, noch an, als durch kein anderes Reagenz das Kupfer nachgewiesen werden konnte. Von den Branntweinbrennern ist sie indeß, wie Berzel. bemerkt, schon längst zur Entdeckung von Kupfer im Branntwein gebraucht worden. Zucker und Honig bewirken eine theilweise Reduktion des Kupferoxyds, wenn sie auf eine Auflösung des Grünspans in Essig einwirken. Auch die fetten und ätherischen Öle lösen, wenn die Luft Zutritt hat, Kupfer auf und erhalten davon eine grünliche Farbe. Eine Kupferoxydseife wird dadurch bereitet, daß man

eine Kupfersalzlösung mit einer alkalischen Seifenauflösung präcipitirt. Ätzkali und Ätznatrumauflösung lösen das metallische Kupfer nicht auf; mit Kupferoxyd schmelzen die Hydrate beider Alkalien zu einer grünen, durchsichtigen Flüssigkeit zusammen; Wasser entzieht dieser Masse das Alkali, und läßt das Kupferoxyd ungelöst. Concentrirtes wässeriges Kali löst zwar etwas Kupferoxyd auf, läßt es aber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen. Der Beitritt der Kohlensäure bewirkt hingegen eine Auflösung, und wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali behandelt, so entsteht eine Doppelverbindung aus beiden kohlensauren Salzen, die in der Flüssigkeit mit blaßblauer Farbe aufgelöst bleibt. Bei gleicher Behandlung des kohlens. Kupferoxyds mit doppelt kohlensaurem Kali krystallisirt das Doppelsalz in Oktaëdern. Wird Kupferoxyd mit kohlens. Kali geglüht, so entwickelt sich Kohlensäure und aus der geglühten Masse löst Wasser reines und kohlensaures Kali mit Zurücklassung des Kupferoxyds auf. Das kohlensaure Natrum löst weniger Kupferoxyd auf, als das kohlensaure Kali; es verbindet sich aber ebenfalls mit dem kohlens. Kupferoxyd zu einem Doppelsalz, das in schönen, atlasartig bläulichgrünen Nadeln krystallisirt, nicht in W. löslich ist, durch kochendes W. aber in sich auflösendes kohlens. Natrum und unlösliches kohlens. Kupfer zerfällt.

Wird Kupferfeile in reinem sauerstofffreiem Ammoniakgas erhitzt, so absorbirt sie dieses Gas (oder vielleicht die Bestandtheile dieses Gases in einem veränderten Verhältnisse) und nimmt eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird diese Verbindung schnell in blaues Kupferammoniak verwandelt, wobei sie Stickstoff und Sauerstoff aufnimmt. Eine farblose Auflösung des Kupfers in Ätzammoniakflüssigkeit entsteht, wenn man etwas Kupferfeile in einem Glas mit Ätzammoniakflüssigkeit übergießt, so daß etwas atmosphärische Luft über derselben stehen bleibt, und nun das Glas gut verstopft. Setzt man diese Auflösung an die Luft, so wird sie erst an der Oberfläche, nach und nach aber durch die ganze Masse blau gefärbt und enthält jetzt Kupferoxydammoniak aufgelöst. Die Kupferoxydammoniakauflösung stellt man auf die Weise dar, daß man Kupferfeile, gefälltes Kupfer oder dünne Kupferbleche mit Salmiakgeist in einem nur zum achten Theil damit angefüllten Medizinglas unter Zutritt der atmosphär. Luft kalt so lange in Berührung stellt, bis eine gesättigte dunkelblaue Flüssigkeit entstanden ist, wobei der Stopfer des Glases öfters gelüftet, und die Kupfertheile so herumgeschwenkt werden müssen, daß letztere an den Wänden des Gefäßes über der Flüssigkeit anhängen. Schneller wird diese Auflösung erhalten, wenn man Kupferoxyd mit Salmiakgeist digerirt. Aus der gehörig mit Kupferoxyd gesättigten Flüssigkeit scheiden sich ansehnliche dunkelblaue Krystalle aus, die man gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahren muß. An der Luft liegend, verwittern diese Krystalle, verlieren das Ammoniak und werden in grünes kohlensaures Kupferoxyd verwandelt. Das Ammoniak wird auch als Reagens auf Kupfersalze angewendet; bei einer Auflösung derselben, die $\frac{1}{10000}$ enthält, bringt der Salmiakgeist noch ein sehr

schwaches Blau hervor, das aber bei einer 80000fachen Verdünnung nicht mehr zu bemerken ist. Die Kupferammoniakflüssigkeit wird in verschlossenen Gefäßen durch Kupfer entfärbt, bei Zutritt der Luft aber durch Oxydation wieder blau. Wird die Kupferoxydammoniaklösung mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich das Kupfer als Hydrat aus. Kohlens. Kupferoxyd ist im wässerigen kohlensauren Ammoniak in geringerer Menge und mit etwas blasserer Farbe auflöslich, als das Kupferoxyd im wässerigen Ammoniak. Nach Bischoff (Schw. Journ. LXIV. S. 75) bildet das Kupferoxydhydrat, mit doppelt kohlensaurem Ammoniak behandelt, 2 Doppelsalze, ein in Wasser lösliches und ein unlösliches; beide sind jedoch bei der Siedhitze des Wassers zersetzbar.

Mit den Glasflüssen bildet das Kupferoxyd grüne oder blaue Verbindungen. Der Kupfersmaragd ist eine Zusammensetzung von Kupferoxyd, Kieselerde und Wasser. Salpeter verpufft im Glühen mit dem Kupfer mäßig stark, dieses in Oxyd verwandelnd. Durchs Digeriren des geglühten Rückstands mit Alkohol wurde die Kupfertinktur des Demokritus erhalten. Von den meisten Salzen wird das Kupfer auf nassem Wege nur dann erst angegriffen, wenn es zuvor durch Hülfe der Luft und des Wassers oxydirt worden ist. Die Auflösungen von Kochsalz, Glaubersalz und schwefels. Kali können mit metallischem Kupfer gekocht werden, ohne daß sie auf dasselbe einwirken, hingegen wird das Kupfer sich bald grün oxydiren, wenn ihre Laugen kalt damit in Berührung bleiben. Salmiak löst auf dem nassen Weg das Kupfer auf, es fällt aber nach einiger Zeit größtentheils aus dieser Auflösung als ein blaugrünes Pulver zu Boden. Das Braunschweigergrün entsteht mittelst der Einwirkung des Salmiaks auf alte Kupferbleche. Man befeuchtet nehmlich dieselben so oft mit einer Salmiakauflösung, bis sich ein dicker grüner Überzug gebildet hat, der dann abgekratzt und getrocknet wird. Es besteht aus basischem Kupferchlorid mit Chlorammonium verbunden. Das sogenannte Scheel'sche Grün, dessen schon oben beim Arsen S. 411 erwähnt wurde, ist arsenigsaures Kupferoxyd, welches zum technischen Gebrauch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft auf die Weise bereitet wird, daß man eine heiß filtrirte Auflösung von 2 Th. kohlens. Kali und $\frac{2}{3}$ Th. weißem Arsenik in 6 Th. Wasser unter stetem Umrühren zu einer in einem kupfernen Kessel befindlichen kochenden Auflösung von 2 Th. Kupfervitriol in 12 Th. Wasser setzt, den entstehenden grünen Niederschlag mit heißem W. aussüßt und trocknet. Im feuchten Zustande löst es sich mit blauer Farbe in Salmiakwasser auf, dagegen Ammoniakflüssigkeit damit eine farblose Auflösung gibt. Eine andere grüne Farbe ist das Schweinfurthergrün, welches nach Ehrmann am besten bereitet wird durch Fällung einer conc. Lösung von essigs. Kupferoxyd mit einer andern von arseniger Säure zu gleichen Theilen und Kochen des olivengrünen Niederschlags in derselben Flüssigkeit. Dieses Grün besteht aus Kupferoxyd, arseniger Säure und Essigsäure. Kupfer und Cyan verbinden sich mit einander in 2 Verhältnissen zu Kupfercyanür und Kupfercyanid. Ersteres ist ein weißer, käsiger, in Ammo-

niak ohne Färbung löslicher Präcipitat, der gebildet wird durch Zersetzung eines Kupferoxydulsalzes mit Cyankalium oder durch Digestion des Kupfercyanids mit Salzsäure. Das Kupfercyanid erscheint als ein gelbes Pulver, welches als solches niederfällt, wenn eine Kupferoxydsalzlösung oder die Auflösung des Kupferchlorids mit Blausäure oder Cyankalium versetzt wird. Das Kupfercyanid geht mit andern Cyanmetallen Verbindungen zu Doppelt Cyanmetallen ein. So entsteht Kupfercyankalium (Kaliumkupfercyanür) durch Schütteln des Kupferoxydhydrats oder Kupfercyans mit Cyankalium, das sich aus der gelblichen Auflösung in kleinen gelben Krystallen ausscheidet. Aus den Kupferoxydsalzauflösungen und dem Kupferchlorid fällt das Kaliumeisencyanür (blaus. Eisenkali) Eisencyanür-Kupfercyanid (Eisencyankupfer) als ein voluminöses blutrothes, nach dem Trocknen braunrothes Pulver. Dasselbe läßt sich nicht durch Austrocknen entwässern und gibt daher bei der Destillation Wasser, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und Stickgas. Die rückständige Masse zeigt beim stärkeren Erhitzen ein schwaches Verglimmen und besteht aus Kohlenstoffeisen und Kohlenstoffkupfer. Das Salz wird durch Digestion mit Ammoniak grün und krystallinisch; Wasser stellt nach Entfernung des Ammoniaks die braunrothe Farbe wieder her. Cenedella (Pharm. Centr. B. 1834. S. 289) hat durch Glühen von Ochsenblut mit Kupfer, Kohle und kohlens. Kali ein in Prismen krystallisirtes Salz erhalten, das sich in sofern dem Kaliumeisencyanür analog verhält, als die empfindlichsten Reagentien auf Kupfer solches nicht in seiner Lösung anzuzeigen vermögend sind, auch dasselbe Niederschläge gibt, die sich mindestens zum Theil den durch Blutlaugens. zu erhaltenden analog verhalten, daher er es auch als Kaliumkupfercyanür bezeichnet. Das vor angeführte Kupfercyankalium gibt mit verschiedenen Metalllösungen andere Niederschläge, als letzteres Salz, daher es dahin gestellt seyn muß, ob beide identisch sind.

Kupfer und Kohle verbinden sich mit einander; es scheint aber, daß das Kupfer im Maximo sich nur mit 0,2 PC. Kohlenstoff verbinden kann. Das Kupfer wird dadurch spröde, verliert an Festigkeit, läßt sich aber durch Umschmelzen bei Luftzutritt von der Kohle befreien; nur nimmt es bei zu langem Erhitzen leicht etwas Kupferoxydul auf, wodurch es ebenfalls Verminderung seiner Festigkeit erleidet. Alles Kupfer, welches Kohle aufgenommen hat, zeigt auf der erstarrten Oberfläche ein eigenthümliches krystallinisches Gefüge, welches man mit dem Namen des gestrickten Gefüges bei den regulinischen Metallen zu bezeichnen pflegt. Dieses gestrickte Ansehen haben die Kupferkönige niemals, welche keine Kohle enthalten. Um den Kohlengehalt im Kupfer zu finden, zersetzt man damit eine Auflösung des Silbersalpeters, wo die Kohle bei dem ausgefällten Silber zurückbleibt. Wird letzteres dann in Salpetersäure aufgelöst, so geht zwar die Kohle auch in die Auflösung über, und diese ist völlig farblos und gibt durch Abdampfen ebenfalls ein farbloses Silbersalz. Löst man dieses aber wieder in W. auf, so besitzt jetzt diese Auflösung eine braune Farbe, klärt sich indessen nach einiger Zeit

und setzt die Kohle als ein schwarzbraunes Pulver ab. — Wasserstoffgas über weißglühendes, zerkleinertes Kupfer geleitet, nimmt Kupfer auf und verbrennt nun mit grüner Flamme unter Absatz von Oxydul. Die Kupferoxyde werden durch Wasserstoffgas zu Metall reduzirt, welches im schwammigen Zustande erscheint und sich bei gewöhnlicher Temperat. an der Atmosphäre nicht verändert. — Mit dem Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht und in mehreren Verhältnissen. Sie sind sämmtlich metallglänzend, spröde und leichtflüssiger, als Kupfer. Enthält die Verbindung weniger, als $\frac{1}{12}$ Phosphor, so ist sie roth, dem Stahl an Härte, Korn und Politurfähigkeit ähnlich, kann zu schneidenden Werkzeugen geschliffen werden und ist an der Luft unveränderlich. Bei größerem Gehalt an Phosphor zerfällt das Phosphorkupfer allmählig an der Luft zu phosphors. Kupferoxyd. — Schwefel und Kupfer vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Das einfache Schwefelkupfer findet sich natürlich als Kupferglanz im Kupferkies und wird künstlich erhalten durch Zusammenschmelzen von 64 Th. Kupfer mit 16 Th. Schwefel, wobei starke Licht- und Wärmeentwicklung statt findet. Dünne Kupferbleche verbrennen in einem Glaskolben, in welchem man Schwefel bis zur Dampfbildung erhitzt hat, mit lebhaftem Feuer zu Schwefelkupfer; dasselbe bildet sich ferner auch beim Glühen des Kupferoxyds mit Schwefel und, wenn Kupfervitriol im Kohlentiegel der Weißglühhitze ausgesetzt wird. Das einfache Schwefelkupfer ist schwärzlichbleigrau, metallisch glänzend, krystallisirt in Säulen, ist leichtflüssiger als Kupfer, verliert, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, keinen Schwefel, wird aber, an der Luft erhitzt, zu schwefelsaurem und reinem Kupferoxyd. In erwärmter Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel auf; in starker Salzsäure dagegen unter Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine starke Schwefelblase und war ehemals unter dem Namen gebranntes Kupfer (Aes ustum) officinell. (Ein von diesem verschiedenes, aber gleichfalls mit dem Namen gebranntes Kupfer bezeichnetes Präparat wurde auf die Weise dargestellt, daß man Kupferbleche schichtweise mit Kochsalz in einen Tiegel legte, diesen mit einem andern bedeckte, die Fugen verklebte und den Tiegel dann einem 12stündigen anhaltenden Glühfeuer aussetzte. Das Kupfer wird dadurch brüchig und erhält eine schwarzbraune Farbe). Doppeltes Schwefelkupfer kommt als Kupferindig in der Natur vor, und wird durch Fällung eines wässerigen Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit 5fachem Schwefelkalium und Auswaschen mit Wasser erhalten. Das natürliche ist schwarzblau, das künstliche bildet feine, bläuliche, glänzende Krystalle oder ist ein bräunlich schwarzer Niederschlag, der bald schwarz, nach dem Trocknen grünlich wird und befeuchtetes Lakmuspapier dann röthet, ist aber dabei geschmacklos, weder in Wasser, wässerigen Säuren, noch in Ätzlaugen oder hydrothionsauren Schwefelalkalimetallen auflöslich. Feucht der Luft ausgesetzt verwandelt er sich in schwefelsaures Kupferoxyd; auch wird er leicht durch Salpetersäure zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, und bei abgehaltener Luft er-

hitzt, wird er unter Verlust der Hälfte des Schwefels in einfaches Schwefelkupfer verwandelt. Höhere Schweflungsstufen des Kupfers entstehen durch Fällen der Kupferoxydsalzlösung mit 3—4 oder 5fachem Schwefelkalium und erscheinen als braune, in Wasser unlösliche, beim Trocknen sich schwärzende Niederschläge.

Das Kupfer legirt sich leicht und gern mit den meisten Metallen und hat dieser Eigenschaft wegen den Namen Venus, Meretrix metallorum erhalten. Der Verbindung desselben mit Gold und Silber ist schon bei diesen Metallen gedacht worden. Mit dem Arsenik liefert das Kupfer durch Schmelzen das Arsenkupfer, Weißkupfer, eine spröde, weiße, zwölflöthigem Silber ähnliche, schön polirbare, an der Luft aber schwarz werdende Legirung. — Mit dem Zinn läßt sich das Kupfer leicht zusammenschmelzen; es bilden sich aber, wenn man das schmelzende Gemisch nicht umrührt, leicht 2 Schichten von verschiedenem Verhältniß der Bestandtheile. Man belegt diese Zusammensetzung mit dem Namen Bronze. Sie hat gewöhnlich eine gelbliche Farbe, ein dichteres Gefüge, ein größeres sp. Gew., ist härter, schmelzbarer, klingender und nicht so leicht oxydirbar, als das Kupfer, aber um so spröder, je größer der Zinngehalt ist. Nach den verschiedenen Zwecken, zu welchen man dieses Metallgemisch bestimmt, wird das Verhältniß seiner beiden Bestandtheile auch verschieden gewählt, und öfters bekommt es noch andere Zusätze, z. B. Blei, Zink oder Arsen. Man unterscheidet daher Kanonen- oder Stückgut, Glockengut, Spiegelmetall rc. Im Glockengut ist das Verhältniß des Zinns gegen das Kupfer vorwaltend, daher die rothe Farbe des Kupfers ganz darin verschwunden ist; seine Farbe ist weißgrau, und es hat ein dichtes Korn, so daß es sich schwer feilen läßt. Rauchende Salzsäure löst aus diesen Gemischen Zinn auf und hinterläßt eine Verbindung von viel Kupfer mit wenig Zinn. Auf der Eigenschaft des Kupfers, mit dem Zinn bei einer weit niedrigern Temperatur, als zur Schmelzung des Kupfers erforderlich ist, eine Vereinigung einzugehen, gründet sich die Verzinnung der kupfernen Gefäße. Zur Verzinnung wird die innere Seite des Gefäßes ganz gereinigt und durch Scheuern mit feinem Sande metallisch glänzend gemacht, mit conc. Salmiakauflösung überstrichen oder mit Harz überstreut, und sodann das Gefäß über Kohlen bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns und darüber erhitzt. Nun wird geschmolzenes Zinn mit einem groben Wischlappen auf dem Kupfer umhergerieben, bis dieses von Zinn überall bedeckt ist, worauf das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Der Salmiak, wozu man nicht den ganz weißen, sondern den durch Ruß geschwärzten wählt, dient sowohl zur Auflösung des beim Erhitzen gebildeten Kupferoxyduls, als auch vermöge seines Rußgehalts zur Reduktion desselben, welchen letztern Zweck auch das zugesetzte Harz erfüllt. Die Verzinnung läßt sich auch auf nassem Wege ausführen, wenn man 1 Th. Weinstein, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz in Wasser auflöst, mit etwas Zinnchlorür versetzt, hierauf die zu verzinnenden, vorher gut gescheuerten Gegenstände mit einem Stück Zink in die Salzlösung hineinlegt und diese gelinde erwärmt. Die Verzinnung hat zum Zweck, die

schädlichen Wirkungen des Kupfers auf Speisen und Getränke zu verhüten, und obgleich nur eine außerordentlich geringe Menge Zinn an dem Kupfer haftet, so reicht doch die ganz dünne Schicht hin, die Einwirkung der in den Gefäßen befindlichen Substanzen auf das Kupfer aufzuheben. Ist jedoch die Verzinnung schon an manchen Stellen der verzinnten Gefäße verschwunden, so daß das Kupfer bloß liegt, dann lösen saure Flüssigkeiten, wenn sie lange in solchen Gefäßen behandelt werden, neben dem Zinn allerdings etwas, wiewohl nur äußerst wenig Kupfer auf. Die Verzinnung geschieht gewöhnlich mit einem bleihaltigen Zinn, weil sie sich mit einem dergleichen legirten Zinn leichter ausführen läßt, als mit ganz reinem Zinn. Schon Proust (Gehlens neu. Journ. d. Ch. 1804. S. 146—170) hat gezeigt, daß der Bleigehalt des Zinns durchaus keinen nachtheiligen Einfluß auf die in dergleichen Gefäßen behandelten sauren und andern Flüssigkeiten ausüben kann; denn selbst starker Essig, längere Zeit in mit bleihaltigem Zinn verzinnten kupfernen Gefäßen gekocht, löst zwar etwas Zinn auf, zeigt aber bei der sorgfältigsten Untersuchung keine Spur von aufgelöstem Blei. Die Verzinnung wird wohl auch zuweilen mit einem mit Zink versetzten Zinn unternommen; allein da das Zink zu den sehr leicht auflöslichen Metallen gehört, so ist eine dergleichen Verzinnung nicht zu empfehlen. Eine Verzinkung des Kupfers an die Stelle der Verzinnung zu setzen, wie schon öfters vorgeschlagen worden ist, läßt sich gar nicht ausführen, da sie selbst dem geschicktesten Arbeiter bei nur einigermaßen bedeutenden Gefäßen nicht so gelingen wird, daß alle Stellen bedeckt werden. Dann sind ohnehin dergleichen Gefäße nicht tauglich, um saure Flüssigkeiten darin behandeln zu können. Gegenwärtig bedient man sich in Paris zur Verzinnung eines Gemenges aus 8 Theilen Zinn und 1 Theil Eisen, welche Verzinnung sehr haltbar ist. Zink und Kupfer verbinden sich durch Schmelzen sehr wohl mit einander. Das Gemisch ist mehr oder weniger gelb, je nach dem Gehalt des Kupfers oder Zinks, ist geschmeidiger, leichter schmelzbar und oxydirt sich an der Luft langsamer als Kupfer. Man unterscheidet von diesen Verbindungen das Messing, Tomback, Semilor oder Mannheimergold rc., die in manchen Eigenschaften unter einander abweichen. Sie lassen sich alle am schönsten durch unmittelbares Zusammenschmelzen von reinem Kupfer und reinem Zink bei abgehaltenem Luftzutritt darstellen; gewöhnlich werden sie aber durch Schmelzen eines Gemenges von verkleinertem Kupfer, Galmey und Kohlenpulver erhalten. Das Messing (Aurichalcum) wird im Großen auf den Messinghütten aus granulirtem Kupfer, das man schichtweise mit Galmey oder natürlichem Zinkoxyde und Kohlenpulver in große Tiegel legt und dann bei nach und nach vermehrtem Feuer schmilzt, bereitet. Das Zinkoxyd wird durch die Kohle metallisirt, durchdringt das Kupfer und ändert es in Messing um. Ein Theil des Zinks verflüchtigt sich während dieser Operation, legt sich an die kältern Orte in dem Schmelzofen an und ist unter dem Namen Ofenbruch bekannt. Eine Kupfermünze, über ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenstaub in einen Tiegel gebracht und mäßig geglüht, wird zu Messing ohne Verwischung des Geprägs. Auch beim

Fällen des in 20 Th. W. gelösten Kupfervitriols durch Zink bestehen die zuerst niederfallenden schwarzen Flocken aus Kupferzink. Ein hartes Messing, vorzüglich geeignet zu gewissen Entzwecken, z. B. zu den Messerblättern, die in den Kattundruckereien zum Wegnehmen der überflüssigen Farbe auf den Cylindern dienen, besteht nach Berthier aus 80 Kupfer, 10½ Zink und 8 Zinn. Wird das Messing einem heftigen Feuer ausgesetzt, so verflüchtigt sich daraus das Zink und verbrennt. Die von Messing verfertigten Gefäße lassen sich ebenso, wie die kupfernen Gefäße verzinnen. Läßt man Gefäße von Messing in einer wässerigen Kupfervitriolauflösung kochen, so entsteht darauf ein Moiré, von bei weitem schönern Reflexen, als das gewöhnliche Moiré. Gleiche Theile Zink und Kupfer geben ein gelbes, in der Farbe dem Golde ähnliches Metallgemisch, das Semilor auch Mannheimer Gold genannt worden ist. Zu Tomback werden 7 Th. Kupfer, 5 Th. Messing und ⅔ Zinn genommen. Zu den Lyoner Tressen wird dem Kupfer bloß auf der Oberfläche dadurch eine goldgelbe Farbe gegeben, daß man blanke Kupferstangen in verschlossenen Gefäßen den Dämpfen des brennenden Zinks aussetzt. Eine hochgelbe Goldfarbe erhalten die Messingwaaren dadurch, daß man sie durch Scheidewasser zieht und sie dann mehrere Tage in frisches W. legt, um alle Säure zu entfernen.

Es wurde schon bei Cupr. sulphuric. erwähnt, daß die Bäcker in Frankreich und Belgien sich öfters dieses Salzes bedienen, um die Gährung des Brodteigs zu befördern und das Brod feucht zu erhalten. Da nun aber nach den Versuchen Sarzeaus das Mehl schon von Natur etwas Kupfer enthält, so bedient sich derselbe, um das zugesetzte Kupfersalz zu entdecken, des Phosphorsalzes, womit er die Asche des Brods vor dem Löthrohr behandelt. Dieselbe läßt nehmlich bei diesem Verfahren nie die geringste Spur Kupfer erkennen, wenn bloß der natürliche Kupfergehalt darin vorhanden ist, dagegen der zugesetzte Antheil durch die röthliche Farbe der Probe erkannt werden kann, selbst bei $\frac{1}{4500}$ Kupfervitriol zeigte die Probe noch einen schwach rosenfarbenen Schein.

Emplastra. Pflaster.

Unter Pflaster versteht man zum äußerlichen Gebrauch bestimmte Zusammensetzungen aus mancherlei Substanzen, die sich in gelinder Wärme schon zwischen den Fingern erweichen und dann leicht auf Leder oder Leinwand zu einem dünnern oder dickern Überzug ausstreichen lassen und in dieser Form nach Verschiedenheit ihrer Mischung und Bereitung mehr oder weniger fest auf der Haut ankleben. Sie sind gewöhnlich durch Kneten der fertigen Pflastermasse zwischen den Händen, die von Zeit zu Zeit mit Wasser anzufeuchten sind (Malaxiren), und durch Ausrollen derselben auf einem glatten naßgemachten, bei einigen besser mit Öl bestrichenen Blech, Brett oder Steine in cylindrische Stangen oder Rollen von verschiedener Länge und Dicke gebracht worden. Die Pflaster werden in drei Hauptgattungen eingetheilt, und zwar: