Acetum. Essig.

Der Essig ist eine saure Flüssigkeit, welche in den meisten Fällen durch eine eigenthümliche Gährung, die saure Gährung oder Essiggährung, gebildet wird. Zu dieser Gährung sind nicht allein alle alkoholhaltigen Flüssigkeiten, als Wein, Bier, Branntwein u. d. m. geschickt, sondern auch alle Produkte des Pflanzenreichs, welche in die geistige Gährung gerathen können, lassen sich zur Bereitung des Essigs anwenden. Die Auflösungen des Zuckers, Honigs, die Säfte der Äpfel, Birnen, mehrerer Beeren, die mit siedendem Wasser gemachten Auszüge aus Getreidarten u. s. w., kurz alle Flüssigkeiten, in welchen Zucker oder in Zucker verwandelbare Substanzen (Stärkmehl) enthalten sind, gehen in die saure Gährung über. In allen diesen Fällen scheint jedoch der vorhandene, oder erst aus dem Stärkmehl erzeugte, Zucker, vor seinem Übergang in Essigsäure durch geistige Gährung in Alkohol verwandelt zu werden, und wenn dieser Übergang durch die geistige Gährung in die saure Gährung öfters nicht wahrgenommen wird, so rührt dieß daher, daß jedes Alkoholtheilchen, so wie es sich gebildet hat, sofort weiter in die saure Gährung übergeführt wird, so daß es scheinen kann, als wenn Zucker unmittelbar in saure Gährung überzugehen vermöchte. Man sieht daher auch die Essiggährung als eine Fortsetzung der geistigen Gährung an, obwohl erstere auch zuweilen statt hat, ohne daß die geistige Gährung vorausgegangen, oder Alkohol nothwendig ist. Das Sauerwerden der Gurken, des Sauerkrauts, so wie die Verwandlung der in 8—10 Theilen Wasser aufgelösten Weinsteinsäure in gelinder Wärme nach einiger Zeit in reine verdünnte Essigsäure gehört hieher. Die saure Gährung kann aber nur unter dem Zutritt der Luft statt finden, deren Sauerstoff den Alkohol langsam verbrennt und dadurch in Essigsäure und Wasser verwandelt. Es ist daher auch vortheilhaft, Flüssigkeiten, welche in Essiggährung übergehen sollen, nicht in zu großen Massen der Luft auszusetzen, weil sie in diesem Falle der Luft weniger Berührungsoberfläche darbieten. Ferner ist zur Entwicklung der Essiggährung ein Erregungsmittel (Gährungsstoff, Ferment) erforderlich; dieses mag nun der Flüssigkeit absichtlich zugesetzt werden, oder in derselben schon enthalten seyn; daher geht Branntwein nie allein für sich in saure Gährung über, weil es ihm an Ferment fehlt, so wie auch sehr alte Weine, deren Gährungsstoff allmählig durch die langsame Gährung zersetzt oder abgesetzt ist, für sich nie sauer werden, wohl aber bei Zusatz eines Ferments. Die wirksamsten Gährungsstoffe sind: Essighefen, Weintrestern, mit Essig getränktes Brod, Sauerteig ꝛc. Hat einmal der Gährungsproceß begonnen, so ist selbst ein guter, nicht gesottener, Essig ein kräftiges Beförderungsmittel derselben. Van Mons (Buchners Repertorium der Pharmacie Band 36. S. 75) behauptet jedoch, daß der gesottene Essig, dem Wein oder Bier zugesetzt, die Essig-Umbildung

leichter anregt, als der rohe Essig, während nach dem Ausspruche Vieler, namentlich Döbereiners, der gekochte Essig dieser Eigenschaft ganz beraubt ist. Eine angemessene Verdünnung der zur sauren Gährung bestimmten Flüssigkeit muß ebenfalls statt finden; denn unverdünnter Alkohol geht nicht in die saure Gährung über. Brei- oder teigartige Substanzen können jedoch Übergang in Essiggährung erfahren, wie der Sauerteig beweiset. Endlich ist noch die Einwirkung einer mäßigen Wärme, die 18—30° nicht übersteigen darf, auf die gährende Flüssigkeit nothwendig, hat indessen die Gährung einmal begonnen, so kann die Temperatur auch niedriger seyn. Die Flüssigkeit, welche in die saure Gährung überzugehen anfängt, trübt sich, indem sich fadenartige Flocken ausscheiden. Es tritt eine Temperaturerhöhung und eine innere, durch diese ausgeschiednen starren Theile sichtbare, Bewegung ein, während zugleich eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas aus der Luft absorbirt wird; kohlensaures Gas sich aber nur dann entwickelt, wenn in der Flüssigkeit neben Alkohol noch Zucker oder Stärkmehl enthalten ist, da diese bei dem unmittelbaren Übergang in Essigsäure, oder bei vorausgegangener geistiger Gährung, einen Antheil Kohlenstoff ausscheiden, der mit dem Sauerstoff der Luft als Kohlensäure entweicht. Daher wird bei der Säuerung des mit Ferment versetzten, reinen, verdünnten Alkohols gar kein kohlensaures Gas entwickelt, wohl aber bei dem Übergang des Weines, Bieres u. dgl. in Essig, weil diese Flüssigkeiten immer bald mehr bald weniger Zucker oder in Zucker verwandelbare Substanzen enthalten. So wie die Essigbildung in der zu säuernden Flüssigkeit fortschreitet, bemerkt man den Geruch der Essigsäure immer mehr, bis derselbe zuletzt rein hervortritt; es zeigen sich auch die sogenannten Essigfliegen. Wenn die Essiggährung vollendet ist, wird die Flüssigkeit ruhig und klärt sich; sie nimmt die gewöhnliche Temperatur wieder an, und die ausgeschiedenen starren Theile setzen sich als eine steife gallertartige Masse (Essigmutter) zu Boden. Der Essig muß dann von dem Bodensatz abgelassen und in Lagerfässern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Die im Handel vorkommenden Essige erhalten ihre Namen von den Substanzen, die zu ihrer Bereitung dienten; so wird der aus Wein dargestellte Weinessig, der aus Bier gewonnene Bieressig, der aus Branntwein erhaltene Branntweinessig u. s. f. genannt. Am meisten schätzt man den Weinessig, der in den Weinländern aus geringen Weinsorten im Großen dargestellt wird. Man setzt den Wein in nicht ganz angefüllten Fässern mit weitem offenen Spundloche so lange an einen 18—24° R. warmen Ort, bis derselbe völlig in Essig übergegangen ist. Der nicht zu alte Wein enthält stets noch Ferment, oder vielmehr einen bei Zutritt der Luft in Ferment übergehenden Stoff aufgelöst, der die Essiggährung einleitet. Dieselbe geht aber schneller von statten, wenn man nach Boerhavens Vorschrift so verfährt, daß man 2 geräumige Fässer aufrecht stellt, in beiden unten einen Hahn und innwendig, einen Schuh weit vom Boden, einen hölzernen Rost anbringt, auf letzteren eine mäßig dicke Lage von grünen Weinreben, und darüber, bis zur obern Faßmündung Kämme von Weintrauben legt, dann, wenn diese hinreichend durchwärmt

sind, den Wein in beide Fässer so vertheilt, daß das eine ganz, das andere nur halb damit angefüllt ist. Die Gährung beginnt gewöhnlich den 2ten oder 3ten Tag, am bemerkbarsten in dem halbvollen Faß; nachdem sie 24 Stunden gewährt hat, füllt man dieses Faß mit der Flüssigkeit aus dem vollen Fasse voll, und wiederholt dieses Umfüllen alle 24 Stunden, bis die Gährung vollbracht ist, welches man aus der aufhörenden Bewegung in dem Fasse erkennt. Auf gleiche Weise läßt sich auch ein sehr guter Essig darstellen, wenn man statt des Weines einen mit 8 Theilen Wasser verdünnten Branntwein anwendet. Man kann auch den verdünnten Branntwein auf ein gewöhnliches Essigfaß bringen, worin sich ½ bis ⅔ dem Volumen nach aufgelockerte Weintrestern befinden, das Faß in die Nähe eines geheitzten Stubenofens, oder im Sommer an einen warmen Ort legen, wo die Essigbildung binnen 3—4 Wochen beendiget ist. Ein Zusatz von ¼ warmen, aber nicht gesottenen (?) rohen Essig soll die Gährung sehr befördern. Aus Zucker oder Honig kann ebenfalls ein sehr vortrefflicher Essig erzielt werden, wenn man 124 Zucker in 860 Wasser auflöst, 80 gewöhnliche Bierhefe zusetzt, und das Ganze der Gährung überläßt. Ob ein Zusatz von Weinstein zur gährenden Flüssigkeit eine Vermehrung der Säure zur Folge hat, wird durch neuere Versuche in Zweifel gestellt. Ein dunkler Ort ist der Essigerzeugung günstiger, als wenn Sonnen- oder Tageslicht einwirkt, indem das Licht desoxydirende Eigenschaften besitzt. Auffallend wird jedoch die Essiggährung durch Gegenwart fester Substanzen, z. B. kleiner Rosinen, befördert.

Seit einigen Jahren hat die Essigfabrikation sehr bedeutende Fortschritte gemacht und ist zu demselben Grade von Vollkommenheit gelangt, wie die Schwefelsäurebereitung aus Schwefel. Man hat nämlich das schon von Glauber beschriebene, in Frankreich und den Niederlanden befolgte, oben angegebene Verfahren zur schnellern Bereitung des Essigs wieder in Anwendung gebracht, und zweckmäßig verbessert. Dieses Verfahren beruht darauf, daß man die zu säuernde Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft mittelst einer besondern Einrichtung in vielfache Berührung setzt, wodurch die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure und Wasser durch den Sauerstoff der Luft binnen einigen Tagen vollständig erfolgt. Kastner fand, daß Buchenholzspäne die Weintrebern vollständig ersetzen und selbst noch mit größerem Vortheil zur Essigfabrikation angewendet werden können, wenn man sie zuvor erst in Wasser, dann in Essig auskocht, hierauf schichtenweise in hohe Fässer einlegt und die Flüssigkeit durchtröpfeln läßt. Dieß geschieht am besten, wenn man die zu säuernde alkoholhaltige Flüssigkeit mittelst eines angebrachten Gießgefäßes, das vorne mit einer ähnlichen durchlöcherten Gieß-Mündung versehen ist, wie dieß bei den blechernen Gießkannen der Fall zu seyn pflegt, fein zertheilt über die Späne rinnen läßt, wo sie in den untern Theil des Fasses hinabfällt und abgelassen werden kann. Sie wird dann auf den Seiger zurückgebracht, nach dem Filtriren abgelassen, aufs neue aufgegossen und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis sie keinen Sauerstoff mehr aufnimmt und die Säuerung der Flüssigkeit vollständig erfolgt ist. Die Buchenholzspäne können

3 Jahre lang unausgesetzt zur Essigbereitung benutzt werden. (Buchners Repertorium der Pharmacie B. 38. S. 9. Dinglers polytechn. Journ. XXXIX. 317. Mitscherlichs Lehrbuch der Chemie S. 434. Polytechnisches Central B. 1835. S. 5). Der auf diese Weise dargestellte Essig muß aber, wenn er zum häuslichen Bedarf bestimmt ist, wie Döbereiner sehr richtig bemerkt, durch Vermischen mit etwas Alkohol oder Essignaphtha und nachheriges Lagern gefrischt werden, da er sonst, obgleich reich an Säure, einen matten Geschmack besitzt.

Dem Gährungsstoff ähnlich, wirkt nach Döbereiners Erfahrung das feinzertheilte Platin, der Platinmohr, auf eine alkoholhaltige Flüssigkeit, die dadurch unter Zutritt der Luft in Essigsäure verwandelt wird. 100 Theile reiner Alkohol nehmen 64 Gran Sauerstoff auf, und bilden damit 110,66 Gran wasserfreie Essigsäure und 58,33 Gran Wasser, ohne daß eine Spur Kohlens. zu bemerken ist. Der Platinmohr erleidet hierbei keine Veränderung.

Die neueren Untersuchungen Liebigs (Ann. d. Pharm. XIV. 2. p. 133) über die Oxydationsprodukte des Alkohols, haben einen eignen Stoff kennen lernen, der bei der Essigerzeugung eine wichtige Rolle zu spielen scheint und sich in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe bildet. Liebig bezeichnet diesen Stoff mit dem Namen Aldehyd. Derselbe absorbirt, in einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, Sauerstoffgas und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, ganz besonders schnell geschieht dieß bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäß, so ist augenblicklich der durchdringende Geruch der Essigsäure zu bemerken. Wahrscheinlich geht bei der Essigbildung die Entstehung von Aldehyd der der Essigsäure voraus, denn viele Essigfabrikanten haben beobachtet, daß in manchen Essigfässern bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Äquivalent Essigsäure zu geben. Der Aldehyd siedet zwar schon bei 21,8 C., aber mit 3 Th. W. verdünnt tritt sein Siedpunkt erst bei 37° ein, und bekanntlich geht die Essigbildung bei 30—35° am raschesten von statten.

In allen Essigsorten macht die Essigs. den Hauptbestandtheil aus; sie ist aber darin bald mehr bald weniger mit Wasser verdünnt enthalten. Dann sind im Essig noch verschiedene Nebenbestandtheile befindlich, die aber verschieden sind, je nach den Substanzen, aus denen der Essig dargestellt wurde; so enthält der Weinessig Weinstein, Extractivstoff, Farbstoff und alle übrigen im Wein befindlichen Substanzen. Im Obstessig befindet sich Äpfel- und Zitronensäure, im Fruchtessig noch Stärkmehl, kleberartiger Stoff u. s. w. Die wenigsten Beimischungen besitzt der Branntwein- oder Zuckeressig, beide eignen sich daher neben dem Weinessig am besten zum pharmaceutischen Gebrauch. Ein an Säure armer Essig läßt sich dadurch verstärken, daß man ihm von Zeit zu Zeit etwas Alkohol zusetzt, der nach und nach in Essigs. übergeht. Guter Essig hat einen angenehmen sauren Geschmack, einen erfrischenden Geruch, ist hell, klar, von gelblicher Farbe, oder auch völlig farblos, wie Branntwein und Zucker-

essig. Der aus rothen Weinen bereitete Essig besitzt eine röthliche Farbe, die aber niemals so roth ist, wie der Wein, aus welchem er abstammt. Frucht- und Bieressig hat eine braune Farbe; letzterer besitzt überdieß von dem Hopfen einen bittern Beigeschmack. Zwischen den Händen gerieben, verbreitet der Essig einen angenehmen, geistigsauren Geruch, und 2—3 Unzen sättigen bei gehöriger Stärke 1 Drachme kohlensaures Kali. Er läßt sich an einem kühlen Ort lange Zeit aufbewahren, ohne zu verderben; nur ist bei denjenigen Sorten, die allmählig einen Bodensatz fallen lassen, erforderlich, sie einigemal auf frische Fässer abzuziehen, da sie sonst schimmeln oder kahmig werden, ja selbst in Fäulniß übergehen können. Eine anfangende Zersetzung des Essigs kann dadurch aufgehalten und beseitigt werden, daß man ihn einige Minuten kochen läßt, abschäumt, durch Absetzen klärt und zuletzt durch ein dichtes Tuch gießt.

Zuweilen findet sich der Essig mit Mineralsäuren und scharfen Pflanzenstoffen verfälscht, welche letztere demselben einen scharfen, beißenden Geschmack ertheilen, die der Unkundige für stärkern Säuregehalt hält. Die Vitriolsäure macht, daß der Essig zwar sehr sauer schmeckt, aber auch die Zähne merklich abstumpft. Diese Beimischung wird durch essigsaure Baryt- oder Bleiauflösung entdeckt, die einen weißen, in Salpetersäure unauflöslichen, Präzipitat erzeugen, der aus schwefelsaurer Baryterde oder schwefelsaurem Blei besteht. Es kann aber der Essig zufällig schwefelsaure Salze (Gyps, schwefelsaures Kali) enthalten, wo jene Reagenzien dann ebenfalls Schwefelsäure anzeigen. Ist Gyps vorhanden, so bleibt der Essig auf Zusatz des essigsauren Kalks hell, ungetrübt, trübt sich aber bei Gegenwart freier Schwefelsäure oder des schwefelsauren Kalis. Letzteres ist öfters in Weinessig gefunden worden und scheint durch das Einbrennen der Fässer mit Schwefel entstanden zu seyn. Wird ein schwefelsaures Kali enthaltender Essig mit 3 Theilen absolutem Alkohol geschüttelt, so scheidet sich dieses als Bodensatz mit aus, und die hell abgegossene Flüssigkeit bleibt bei Zusatz von essigsaurem Baryt ungetrübt. Wäre freie Schwefelsäure vorhanden gewesen, so würde sie sich mit dem Alkohol vermischt und diesem Reaction auf Barytsalze mitgetheilt haben. Die einfachste Probe, die Schwefelsäure im Essig zu entdecken, ist die, den Essig in einer Porzellanschale abzudampfen, wo sich Wasser und Essigsäure zuerst verflüchtigen, worauf sich dann die Schwefelsäure unter Gestalt sehr dichter, leicht zu unterscheidender Dämpfe zeigt. Auch Brechweinsteinauflösung gibt bei freier Schwefelsäure mit dem Essig eine weißliche Trübung, wird aber durch schwefelsaure Salze nicht verändert. Enthält der Essig Salzsäure, so fällt Silbersalpeterauflösung, unlösliches Hornsilber, welches indessen ebenfalls erscheint, wenn statt freier Salzsäure salzsaure Salze vorhanden sind. Wird ein mit Salzsäure versetzter Essig aus einer Retorte bis zur Hälfte abdestillirt, so befindet sich die Salzsäure in dem Destillat und kann leicht durch Silbersalpeter erkannt werden. Salpetersäure, die sich gewiß nur höchst selten im Essig finden dürfte, wird daran erkannt, daß das mit einem dergleichen Essig gebildete Kalisalz auf glühende Kohlen verpufft, und daß, wenn

man dem Essig einige Tropfen schwefelsaure Indigauflösung zusetzt, die blaue Farbe derselben sich in Gelb verwandelt. Bei einem etwas bedeutenden Gehalt an Salpetersäure werden in den Essig gelegte Federn bald gelb gefärbt erscheinen. Scharfe Pflanzenstoffe, z. B. Kellerhalssaamen, Paradieskörner, Bertramswurzel, spanischer Pfeffer ꝛc. geben sich schon durch den langanhaltenden brennenden Geschmack zu erkennen, sicherer aber, wenn man etwas Essig mit Kali neutralisirt und die Flüssigkeit zur Honigdicke abdampft; bestreicht man jetzt die eine Lippe mit etwas von diesem Rückstande, die andere dagegen mit dem Saturat eines reinen Essigs, so wird auf der ersten ein Brennen entstehen, welches auf der andern nicht statt findet. Verunreinigungen des Essigs mit Eisen und Kupfer entdeckt Blutlaugensalz, welches das erstere blau, das Kupfer aber braunroth niederschlägt. Bleisalze werden durch Schwefelwasserstoffsäure, die einen schwarzen Niederschlag erzeugt, und durch Schwefelsäure, die weißen Bleivitriol ausscheidet, erkannt.

Aceta medicata. Medizinische Essige.

Die medizinischen Essige gehören zu den ältesten arzeneilichen Zubereitungen, die früher häufiger, als jetzt, im Gebrauch waren. Die Bereitung derselben besteht darin, daß man zerkleinerte Pflanzenstoffe mit Essig kalt oder mit Hülfe der Wärme auszieht, das Ganze auspreßt, die Flüssigkeit durch Stehenlassen klärt, und dann in verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt. Diese Zubereitungen müssen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der ausgezogenen Substanzen haben, die gehörige Farbe besitzen, mehr oder weniger klar und nicht schimmlicht seyn. Sie sind dem Verderben sehr leicht unterworfen, werden aber durch Zusatz von ⅛ Alkohol haltbarer. Werden sie mit destillirtem Essig bereitet, so sind sie ebenfalls weit weniger der Zersetzung unterworfen, haben dann aber nicht den erquickenden Geruch der mit rohem guten Essig dargestellten. Der sogenannte Spitzbuben-Essig oder Essig der 4 Räuber (Le vinaigre des quatre voleurs), der jetzt den Namen Gewürzessig (Acetum aromaticum) führt, wird nach der ursprünglichen Vorschrift aus Garten-Raute, Salbei, Pfeffermünz, Wermuth und Lavendelblüthen, von jedem eine Handvoll, die man mit 2 Kannen Weinessig übergießt, das Ganze 4 Tage lang auf heißer Asche digerirt, dann 2 Loth Kampher hinzufügt, bereitet. Seinen Namen hat er daher, daß, wie erzählt wird, in der Pest zu Marseille 4 Personen, die eine große Menge angesteckter Kranken gewartet, aber unter dem Schein dieser Hülfsleistung beraubten, sich einzig und allein mit diesem Essig vor der Ansteckung gesichert hatten, wie nachher einer derselben, um sein Leben zu retten, entdeckte. Da ansteckende Krankheiten glücklicherweise nicht oft vorkommen, und der Gewürzessig ebenfalls leicht verdirbt, so würde ihn nach Dörffurth (dessen deutsches Apothekerbuch 2. Th. S. 5) eine auf der Stelle bereitete Mischung aus 1 Th. Gewürztinktur und 2 Thn. concentrirter Essigsäure nach zweckdienlicher Verdünnung, füglich ersetzen. Der Himbeeressig (Acetum Rubi Idaei), aus 1 Th.

frischer unzerquetschter Himbeeren und 2 Thn. rohen Essig durch Digestion, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint, bereitet, zeichnet sich durch eben diese schöne hellrothe Farbe, erquickenden Himbeergeruch und dergleichen Geschmack aus. In gut verschlossenen Gefäßen bleibt er lange unverändert, geht aber, der Luft ausgesetzt, schnell in Verderbniß über.

Acidum aceticum. Essigsäure.

a) Acetum destillatum. Destillirter Essig.

Der rohe Essig ist, wie in dem vorigen Artikel bemerkt wurde, keine reine Essigsäure, sondern diese ist darin mit verschiedenen andern Substanzen gemischt enthalten. Die Destillation gibt ein Mittel an die Hand, die Essigsäure, welche flüchtig ist, von jenen Beimengungen zu befreien. Zu dieser Destillation kann eine gut verzinnte gewöhnliche Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlröhre dienen, oder auch eine gläserne Destillirgeräthschaft, in welcher letzterer aber nur geringe Quantitäten Essig auf einmal abzuziehen sind. Bei Anwendung der Destillirblase wird diese bis auf $\frac{2}{3}$ ihres Raums mit einem guten, wenig gefärbten Essig angefüllt, und nachdem Helm und Vorlage angefügt, auch die Fügen mit auf Papierstreifen gestrichenem Mehlkleister gut verschlossen worden sind, die Destillation durch allmählig verstärktes Feuer in Gang gebracht. Die zuerst übergehende Flüssigkeit besitzt den angenehmen Geruch der Essignaphtha, und ist eine wahre mit Wasser verdünnte versüßte Essigsäure, die sich aus der Essigsäure und dem im rohen Essig immer noch befindlichen kleinen Antheil Alkohol gebildet hat. Dann folgt eine wässerige, etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Essigs betragende Flüssigkeit, die wegzugießen ist, worauf nun das jetzt folgende Destillat nach und nach immer mehr Essigsäure enthält, indem die letztere, so wie die Destillation fortschreitet, an Stärke zunimmt, obwohl sie noch mit viel Wasser verbunden übergeht. Sind ohngefähr $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Essigs übergegangen, so nimmt das Destillat allmählig einen brandigen Geruch an, erhält auch eine bräunliche Farbe, indem jetzt die Hitze die dem rohen Essig beigemengten verbrennlichen Stoffe zerstört, und das sich dabei bildende Brenzöl solches verunreinigt. Es ist daher nothwendig, gegen Ende der Destillation das Feuer behutsam zu reguliren, weil durch ein zu starkes Feuer der Zeitpunct, wo der Essig brenzlich zu werden anfängt, weit früher herbeigeführt wird, und die stärkste Säure dadurch verloren geht. Doch darf die Destillation auch nicht zu schwach betrieben werden, weil sonst ebenfalls die Bildung des Brenzöls früher eintritt; am besten ist es, dieselbe so zu leiten, daß der Essig als ein dünner Strahl übergeht, und gegen Ende der Destillation den Inhalt der Vorlage öfters auszuleeren, damit, sobald der Essig gefärbt erscheint, die Destillation beendigt werden kann. Das Destillat ist nun der verlangte destillirte Essig, der in verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden muß. Setzt man dem Essig vor der Destillation $\frac{1}{16}$ Theil frisch ausgeglühtes Kohlenpulver zu, so erscheint das Destillat weit später brenzlich, allein die Kohle saugt auch einen Antheil der stärksten Säure

ein, der zwar durch ein- oder mehrmaliges Abziehen mit Wasser von der Kohle getrennt werden kann, allein die Säure wird dann in sehr verdünntem Zustande gewonnen. Hat das Destillat schon einen brenzlichen Geruch angenommen, so verliert sich derselbe, wenn man die Säure einige Tage über Kohlenpulver stehen läßt. Der Rückstand in der Blase, Sapa aceti genannt, ist eine schwarze dickliche, brenzlich riechende Flüssigkeit, die aber außer den bereits durch die Hitze veränderten fixen organischen Stoffen des Essigs noch eine beträchtliche Menge starke Essigsäure enthält. Letztere ist größtentheils daraus zu gewinnen, daß man ihn mit Wasser verdünnt, Kohle zusetzt und bei raschem Feuer so viel Flüssigkeit abzieht, bis diese braun gefärbt erscheint. Die gelbliche Farbe des Destillats wird durch nochmaliges Abziehen über Kohlenpulver beseitigt. Es kann auch die Sapa aceti mit Natrum gesättigt, die neutrale Lauge mit Kohle behandelt und das gebildete essigsaure Natrum, nachdem es zur Trockne gebracht worden, zur Trennung der Essigsäure mit Schwefelsäure destillirt oder zur Bereitung der Essignaphtha benutzt werden; im letzteren Fall ist aber ein größeres Verhältniß Schwefelsäure zu nehmen, auch die Naphtha zu rectificiren.

Der destillirte Essig besitzt dieselben Eigenschaften, er mag aus Wein-, Bier- oder jeder andern Art Essig destillirt seyn. Er ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmen Geruch und Geschmack, die sich in gelinder Wärme ohne Rückstand verflüchtigt. Hinsichtlich seines Säuregehalts findet aber eine Verschiedenheit statt, je nachdem der rohe Essig mehr oder weniger Säure enthält. Immer aber ist sein Gehalt an Säure geringer, als der des zu seiner Darstellung verwendeten rohen Essigs, da ein Antheil der Säure im Rückstande bleibt. Er muß jedoch so viel Säure besitzen, daß er $\frac{1}{16}$ seines Gewichts kohlensauren Kali vollkommen sättigt. Gewöhnlich hält er, aus einer zinnernen Destillirgeräthschaft destillirt, etwas Zinnoxydul aufgelöst, das sich aber mit der Zeit, besonders bei Luftzutritt als Zinnoxyd ausscheidet. Das Zinnoxydul wird durch Ammoniak daraus mit weißer Farbe gefällt, desgleichen durch Schwefelwasserstoff mit brauner Farbe. Letztere Reaction darf aber nicht einem Bleigehalt zugeschrieben werden, der sich wohl nie im destillirten Essig finden dürfte, wenn nicht etwa die Kühlröhre von reinem Blei verfertigt worden; denn die Essigdämpfe lösen selbst aus einem bleihaltigen Zinn kein Blei, sondern blos Zinn auf. Ein Bleigehalt würde sich durch die weißliche Trübung und ähnlichen Niederschlag, den zugesetzte Schwefelsäure hervorbringt, erkennen lassen. Wird der Essig aus einer schlecht verzinnten, oder ganz aus Kupfer bestehenden Destillirgeräthschaft abgezogen, so löst er Kupfer daraus auf, hat dann eine bläuliche Farbe und gibt auf Zusatz von Blutlaugensalz einen braunrothen Präzipitat.

b.) Acidum aceticum concentratum. Acetum concentratum. Concentrirte Essigsäure. Concentrirter Essig.

Um die Essigsäure rein und in concentrirter Gestalt zu gewinnen, gibt es nur zwei Wege; man setzt entweder die Essigsäure der Frostkälte aus,

welche die wäßrigen Theile in Eis verwandelt, das sich hinwegnehmen läßt, oder man sättigt die verdünnte Essigsäure mit einer Base, verdunstet die neutrale Lauge, je nachdem die Säure mehr oder weniger concentrirt erhalten werden soll, entweder bis zu einem gewissen Punkt, oder ganz bis zur Trockne ab, und treibt aus dem gebildeten essigsauren Salze die Essigsäure mittelst Schwefelsäure wieder aus.

Bei Befolgung des ersten, am längsten bekannten Weges setzt man guten, klaren Essig in einem offenen Gefäße von Holz oder Steingut einer starken Frostkälte aus, bis sich eine starke Eiskruste gebildet hat. Die Kruste, welche aus Wasser besteht, wird durchstoßen, die darunter befindliche Flüssigkeit in ein anderes Gefäß abgegossen, von neuem der Einwirkung der Kälte ausgesetzt, nach dem Einfrieren, wie vorhero, verfahren und dieses Frostaussetzen so lange wiederhohlt, bis sich kein festes Eis mehr zeigt, sondern dasselbe nur locker, mußartig erscheint, worauf man den verstärkten Essig durch ein leinenes Tuch abgießt. Auf diese Weise wird die Essigsäure zwar sehr concentrirt gewonnen; allein sie enthält noch den größten Antheil aller im rohen Essig enthaltener fremden Stoffe, von denen sich nur ein geringer Theil während des Einfrierens des Essigs abgeschieden hat. Die Farbe der Säure ist daher sehr dunkel und nur durchs Abziehen über Kohlenpulver aus einer Retorte läßt sich dieselbe rein darstellen.

Das andere Verfahren, die Essigsäure aus einem essigsauren Salze durch Schwefelsäure abzuscheiden, wird jetzt am häufigsten befolgt. Man kann sich hiezu des essigsauren Kalis, des essigsauren Natrums oder des essigsauren Bleioxydes bedienen.

Die besten Methoden sind folgende:

1.) Man sättige 16 Theile trockenes kohlensaures Kali in der Wärme mit destillirtem Essig, verdunste die neutrale Flüssigkeit, welche jetzt eine verdünnte Auflösung von essigsaurem Kali darstellt, bei gelindem Feuer bis auf 36 The., bringe dieselbe nach dem Erkalten in eine geräumige Glasretorte und gieße mittelst eines langen Trichters eine Mischung von 12 Thn. Vitriolöl und 8 Theilen Wasser hinzu. Die Retorte bringe man ins Sandbad, versehe sie mit einer geräumigen Vorlage und destillire bis zur Trockne. Sollte die erhaltene Säure brenzlich oder nach schwefeliger Säure riechen, so muß sie über $\frac{1}{30}$ ihres Gewichts fein gestoßenen Braunstein rectificirt werden. Spez. Gew. 1,035—1,042. (Preußische Pharmac.)

2.) Man vermenge 12 Pfund (a 16 Unzen) Bleizucker genau mit 24 Unzen Glaubersalz und 6 Unzen Braunstein, gebe das Gemenge in eine Retorte (am besten in eine Tubulatretorte durch den Tubulus), die so geräumig ist, daß sie davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird. Hierauf gieße man 56½ Unze englisches Vitriolöl, das vorhero mit 72 Unzen Wasser verdünnt worden ist, hinzu, und spüle den Retortenhals mit 4 Unzen dest. Wasser nach. Man kitte eine passende, geräumige Vorlage vor, und destillire aus dem Sandbade, bei mäßiger Temperatur, bis die Masse trocken wird, worauf man das Feuer ver-

stärkt und die Destillation so lange fortsetzt, als noch etwas übergeht (Buchholz). Die erhaltene Säure beträgt 11 Pfund 2 Unzen, spec. Gew. 1,045.

Beim Neutralisiren des destillirten Essigs mit Kali wird die Säure des Essigs gebunden und durchs nachherige Verdunsten die neutrale Lauge bis auf das vorgeschriebene Quantum gebracht. Das Abdampfen muß aber nur bei gelindem Feuer geschehen, weil durch starke Hitze das essigsaure Kali zum Theil zerstört und ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure verflüchtigt wird. Man hat daher durch neuen Zusatz von destillirtem Essig während des Abdampfens die Neutralität des Salzes zu erhalten, worauf besonders dann zu sehen ist, wenn die Lauge bis auf den bestimmten Punct verdampft ist. Kommt nun das Evaporat mit Schwefelsäure in Berührung, so tritt diese wegen größerer Verwandtschaft an das Kali, die Essigsäure wird wieder frei, welche, da sie flüchtig ist, durch Destillation von dem neugebildeten Kalisalz getrennt werden kann, wobei sie sich jedoch mit dem noch vorhandenen Wasser vermischt und mit diesem verdünnt übergeht. Da jedoch die Essigsäure etwas weniger flüchtig ist, als das Wasser, so destillirt die stärkste Säure zuletzt über. Ein etwa vorhandener Überschuß an Schwefelsäure würde von dem schwefelsauren Kali zurückgehalten werden, mit dem er sich zu doppeltschwefelsaurem Kali verbindet. Bei Ausscheidung der Essigsäure aus dem essigsauren Bleioxyd entsteht schwefelsaures Bleioxyd; da aber dieses sich nicht mit der überschüssigen Schwefelsäure zu einem sauren Salz verbinden kann, so hat das zugesetzte Glaubersalz den Nutzen, etwa vorhandene freie Schwefelsäure aufs festeste zu saurem schwefelsaurem Natrum zu binden. Einen weiteren Vortheil gewährt das Glaubersalz auch noch dadurch, daß sich der in der Retorte zurückbleibende Klumpen dann leichter aufweichen und herausschaffen läßt.

Der concentrirte Essig ist sehr oft mit brenzlichem Öl und schweveliger Säure verunreinigt. Es ist nemlich leicht möglich, daß etwas essigsaures Salz, welches der Zersetzung durch Schwefelsäure (wenn diese nicht das gehörige spec. Gewicht haben sollte) entgangen ist, mit dem schwefelsauren Kali oder schwefelsauren Blei zurückbleibt; wird nun zu Ende der Destillation die Hitze bedeutend verstärkt, so wird das essigsaure Salz zerstört; es entsteht brenzliches Öl, welches das in der Vorlage befindliche Destillat brenzlich machen würde. Auch dadurch kann brenzliches Öl und zugleich schwefelige Säure entstehen, wenn dem essigsauren Salze (wie dies vorzüglich bei dem aus dem destillirten Essig bereiteten Kaliessigsalz der Fall ist) noch schleimige und extractive Stoffe anhängen, auf welche bei verstärkter Hitze die Schwefelsäure zerlegend einwirkt, brenzliches Öl erzeugt und sich selbst zur schwefeligen Säure desoxydirt. Diese Verunreinigungen zu verhüten, thut man wohl, wenn fast alle Säure übergegangen, und der Rückstand in der Retorte schon ziemlich trocken ist, die Vorlage, welche das Destillat enthält, mit einer neuen zu vertauschen, wo nun, im Fall ja etwas Öl und schwefelige Säure entstehen sollte, doch das schon erhaltene Destillat vor Verunreinigung gesichert bleibt. Doch ist eine so starke Hitze auch gegen das Ende nicht einmal nöthig, wenn sie gleich auf der andern Seite auch nicht zu schwach seyn darf, weil die Salzmasse die letzten

Antheile der Feuchtigkeit mit großer Kraft zurückhält, bei zu geringer Hitze krystallisirt und ein Zerreißen der Retorte noch vor völliger Beendigung des Processes herbeiführt. Beide Verunreinigungen werden durch Digestion und Abdestilliren über Braunstein beseitigt, indem derselbe durch seinen Sauerstoff die schwefelige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, die mit dem zu Oxydul zurückgeführten Braunstein in Verbindung tritt, das brenzliche aus Kohlen- und Wasserstoff bestehende Öl aber durch seinen Sauerstoff verbrennt und in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Eine Verunreinigung der Essigsäure mit Schwefelsäure kann nicht leicht statt finden, da solche von den schwefelsauren alkalischen Salzen zurückgehalten wird; sie läßt sich entdecken, wenn in der vorhero mit destillirtem Wasser verdünnten Essigsäure auf Zusatz des salzsauren Baryts ein weißer, unauflöslicher Niederschlag entsteht. Durch nochmaliges Abdestilliren über eine entsprechende Menge essigsaures Kali wird die Schwefelsäure entfernt.

Die Destillation der Essigsäure läßt sich gleichfalls sehr gut aus einem Kolben, der mit kurzem Hals und Helm versehen ist, vornehmen; man hat dabei nicht nur den Vortheil, daß nichts von der aufspritzenden Masse in die Vorlage gelangt, sondern die Destillation geht auch leichter und schneller von statten, als aus einer Retorte. Der Helm wird auf den Kolben auflutirt, die Vorlage aber unlutirt angefügt. Auch bei Anwendung einer Retorte kann die Vorlage unlutirt bleiben, nur muß der Hals der Retorte weit genug in die Vorlage hineinreichen, indem bei Zutritt der Luft die Destillation weit schneller erfolgt, als in ganz verschlossenen Gefäßen.

Ein guter concentrirter Essig ist klar und farblos, von starkem, angenehm sauren Geruch und stark saurem Geschmack, hinterläßt beim Verdunsten in einem Uhrglase keinen Rückstand, und 2 Thc. des nach der Preußischen Pharmac. dargestellten concentrirten Essigs sättigen 1 Th. kohlensaures Kali vollständig. Der aus Bleizucker bereitete concentrirte Essig ist genau auf Bleigehalt zu prüfen, bevor er in den arzeneilichen Gebrauch gezogen werden darf. Denselben entdeckt in die Säure getröpfelte Schwefelsäure durch weiße Trübung und entstehenden weißen Niederschlag, so wie hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, welches Schwefelblei erzeugt, das der ganzen Flüssigkeit eine braunschwarze Farbe mittheilt. Zugleich zeigt der Schwefelwasserstoff auch vorhandene schwefelige Säure an, durch Ausscheidung von Schwefel, indem beim Zusammentreffen von schwefeliger Säure mit Schwefelwasserstoff der Sauerstoff der erstern und der Wasserstoff des letztern zu Wasser zusammentreten, hierdurch der Schwefel aus beiden Verbindungen sich ausscheidet und eine weißliche Trübung erzeugt. Ist der concentrirte Essig aus einem mit Pottaschenkali dargestellten Kaliessigsalz bereitet worden, so wird derselbe, da dann aus der Pottasche immer etwas salzsaures Kali in das essigsaure Kali übergeht, eine kleine Menge Salzsäure enthalten, die jedoch als unbedeutend keine weitere Beachtung verdient. Sie wird durch Silbersalpeter angezeigt, der in der Essigsäure einen weißen, unauflöslichen Präzipitat hervorbringt. Brenzliches Öl und schwefelige Säure gibt der Geruch zu erkennen.

c.) **Acidum aceticum glaciale.** Eisartige oder möglichst wasserfreie Essigsäure.

Im ganz concentrirten Zustande, wo die Essigsäure nur das zu ihrem Bestehen erforderliche Wasser enthält, wird sie durch Zerlegung eines wasserleeren essigsauren Salzes, mit einem Überschuß von Schwefelsäure oder statt derselben mit doppelt schwefelsaurem Kali erhalten. Es sind hierzu mehrere Vorschriften gegeben worden.

1.) In einen im Sandbade stehenden geräumigen Glaskolben schütte man eine bestimmte Menge Vitriolöl, welche höchstens ⅓ des Raums einnehmen darf, lutire einen tubulirten Helm und Vorlage gut an, und lege die Vorlage in kaltes Wasser oder Schnee. Nach Austrocknen des Lutums schütte man durch den Tubulus eben so viel an Gewicht, als man Vitriolöl genommen hat, gut ausgetrocknetes Kali oder Natrumessigsalz in kleinen Portionen hinzu, und verschließe nach jedesmaligem Eintragen den Tubulus genau. Ist alles Salz eingetragen, so füge man noch soviel Vitriolöl hinzu, als der 3te Theil des gleich im Anfange angewandten beträgt und verwahre nun auch den Tubulus mit nasser Blase. Die Essigsäure geht ohne Anwendung von äußerer Wärme schon größtentheils als graue Nebel über, die sich in der Vorlage zu Tropfen verdichten, erscheinen diese langsamer, so erwärme man die Sandkapelle mäßig und halte damit so lange an, als die Säure langsam in Tropfen und in Begleitung grauer Nebel übergeht. Hören diese bei gleichförmig erhaltener Temperatur auf, so ist die Vorlage abzunehmen und der Inhalt, der jetzt die ganz concentrirteste Essigsäure darstellt, in mit gut schließenden Glasstöpseln versehene Gläser zu füllen, die an einem kühlen Ort aufzubewahren sind. Setzt man nach wieder angefügter Vorlage die Destillation weiter fort, so erscheint nun eine schwächere Säure, die zu einem andern Zwecke zu verwenden ist. Enthält die zuerst erhaltene Säure schwefelige Säure, so reinigt man sie davon durch Abziehen über $\frac{1}{16}$ Theil feingepulverten Braunstein und eben so viel des angewendeten Salzes in einer der oben beschriebenen ähnlichen Destillirgeräthschaft.

2.) Man vermenge 3 Theile essigsaures Natrum, das völlig ausgetrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben worden ist, sehr genau mit 8 bis 9 Theilen des zuvor wohlgetrockneten und ebenfalls fein zerriebenen sauren schwefelsauren Kalis, schütte das Gemenge in eine, mit einer trockenen Vorlage versehene, Glasretorte und destillire es bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Essigsäure geht, selbst bei schwachem Feuer, sehr geschwind über, und man erhält beinahe 2 Theile der stärksten Essigsäure.

3.) In eine Tubulatretorte gebe man eine beliebige Menge wasserfreies essigsaures Bleioxyd, übergieße es mit der Hälfte Vitriolöl und rühre die Masse mit einem Glasstabe gut um, damit das Salz und die Säure auf allen Puncten mit einander in Berührung kommen. Die Retorte muß vorher an eine trockne Vorlage angepaßt, und die Fugen mit nasser Blase verbunden werden, und diese auch wieder trocken seyn, ehe man Salz und Säure hineinbringt.

Die Retorte wird hierauf in einem Sandbade bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher die Säure theils in Dampfgestalt, theils in einzelnen, nicht zu schnell auf einander folgenden, Tropfen übergeht. Diesen Grad erhält man gleichförmig so lange, bis nichts mehr destillirt. Von der etwa beigemengten schwefeligen Säure ist das Destillat durch Abziehen über Braunstein zu reinigen. Aus 20 Thn. wasserleerem Bleisalz werden nahe 7 The. starker Essigsäure erhalten.

Der Bleizucker verwittert zwar bei 30—40° R. vollkommen; erfordert aber hierzu lange Zeit; im luftleeren Raum zerfällt er dagegen schnell zu einem feinen Mehl. Wird er über gelindem Feuer vorsichtig erhitzt, ohne daß er zum Schmelzen kommt, so verflüchtiget sich sein Krystallwasser ebenfalls leicht.

4.) Die beste Bereitungsmethode solcher Essigsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Form besitzt, ist nach Sebille-Auger (Journ. de Chimie med. VIII. 233) aus essigsaurem Natrum und Schwefelsäure. Letztere wird vor der Anwendung zum Kochen erhitzt, um sie von allem eingesogenen Wasser zu befreien. Das essigsaure Natrum läßt man verwittern, pulvert es und trocknet es noch weiter in einem gußeisernen Kessel aus, mit der Vorsicht, daß es nicht schmilzt, worauf man 3 Theile essigsaures Natrum mit 9,7 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem völlig trocknen Apparat destillirt.

5.) Eine ganz concentrirte Essigsäure wird auch durch trockne Destillation des Grünspans oder des neutralen essigsauren Kupferoxydes erhalten, wenn man in einer Retorte mit angelegter Vorlage diese Salze so lange erhitzt, bis zuletzt beim Glühen des Bodens der Retorte nichts mehr übergeht. Die Essigsäure des Kupfersalzes theilt sich hierbei in 2 Theile. Der eine bemächtigt sich des Sauerstoffs aus dem Kupferoxyd, was die Entstehung von Wasser, Gasarten, metallischem Kupfer und andern Stoffen mehr zur Folge hat; der andre, welcher frei wird, verbindet sich mit dem gebildeten Wasser, erhebt sich in dicken Dämpfen und verdichtet sich in der Vorlage. Die Säure ist aber mit Kupfer verunreinigt, wovon sie durch eine zweite Destillation gereinigt werden muß.

Die nach den Verfahrungsarten 1—4 gewonnene Essigsäure befindet sich im höchsten Grade der Concentration. Die zur Zerlegung der essigsauren Salze im Überschuß angewandte Schwefelsäure hält das Wasser bis auf den Theil, den die Essigsäure zu ihrem Bestehen erfordert, zurück, so daß die Säure im möglichst entwässerten Zustande überdestillirt. Kommt doppelt schwefelsaures Kali mit essigsaurem Natrum bei höherer Temperatur zusammen, so verbindet sich das 2te Verhältniß Schwefelsäure mit dem Natrum des essigsauren Natrums, es entsteht neutrales, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natrum, und die freigewordene Essigsäure geht über. Das saure schwefelsaure Kali bietet der Essigsäure das nöthige Hydratwasser dar; ist ersteres jedoch völlig wasserleer, so bildet sich letzteres durch Zersetzung eines Theils Essigsäure aus dieser selbst.

Ohnerachtet sich nun dieser zum Bestehen der Essigsäure nothwendige Antheil Wasser nicht von derselben trennen läßt, ohne daß sie in ihre Bestandtheile zerfällt, so scheint es doch, daß sie unter gewissen Umständen auch ohne die-

sen Antheil Wasser existiren könne; wenigstens berechtigt Alles dazu, Priestley's (Versuche und Beobachtungen B. 2. S. 32.) vegetabilische saure Luft für völlig wasserfreie Essigsäure zu erklären. In diesem Zustande ist sie aber wenig untersucht worden, und wir kennen sie nur mit mehr oder weniger Wasser verbunden, als tropfbarflüssige Säure.

Die stärkste Essigsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch, kaustisch saurem Geschmack, die Haut angreifend. Sie röthet Lacmus nicht, sondern erst dann, wenn sie mit Wasser verdünnt wird. Wird ihr Dampf unvorsichtig eingesogen, so greift sie die Nasenöffnungen und Augen schmerzhaft an; im Magen gebracht, wirkt sie gleich einem kaustischen Gift. Damit befeuchtete Leinwand, 5 Minuten lang auf die Haut gelegt, bringt dieselbe Röthe hervor, als ein gewöhnlicher Senfteig. In niederer Temperatur, besonders beim Öffnen des Gefäßes und Schütteln, krystallisirt sie zu einer blättrigen, krystallinischen Masse, welche erst bei + 10 in den flüssigen Zustand zurückkehrt. Einem Druck von 400 Atmosphären ausgesetzt, wird sie in eine feste sehr schön krystallisirte Säure und in eine etwa $\frac{1}{10}$ betragende sehr wenig saure Flüssigkeit geschieden. Ihr Siedpunkt liegt unter dem des Wassers, steigt aber mit ihrer Verdünnung. Sie verflüchtiget sich ohne Zersetzung, entzündet sich bei Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme und gibt als Produkte des Verbrennens Kohlensäure und Wasser. Ihr spec. Gew. ist 1,063. Sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse, und zwar mit Verdichtung und Wärmeentwicklung, wobei ihr specifisches Gewicht anfangs zunimmt, bei einem gewissen Grade der Verdünnung das Maximum erreicht und dann bei weiterer Verdünnung fortdauernd abnimmt. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, löst sich in Äther und Alkohol und ist anderseits ein Auflösungsmittel für viele organische Stoffe, z. B. Kampher, den sie in reichlicher Menge auflöst, Pflanzenleim, Gummiharze, flüchtiges Öl, Farbestoffe u. s. w. Auf fette Öle, die sie blos verdickt, thierisches Fett, Eiweißstoff und Faserstoff hat sie keine auflösende Kraft; Milch, Blut und Blutwasser bringt sie augenblicklich zum Gerinnen. Durch Salpetersäure erleidet sie eine Zersetzung; Chlor verwandelt sie in eine krystallinische saure Substanz und in eine saure Flüssigkeit (Crells Ann. 1793. 223. Bibl. univ. 1832. 134), Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf sie. Merkwürdig ist das Verhalten des Eisessigs zu kohlensaurer Kalkerde; wurde er mit derselben in Berührung gesetzt, so erfolgte nicht die geringste Einwirkung; selbst nach Monaten hatte sich nicht ein einziges Bläschen entwickelt; das Salz auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen, hatte nichts von seinem Gewicht verloren. Auch wenn das Gemenge zum Kochen erhitzt wurde, blieb die kohlensaure Kalkerde ungeändert. Dagegen löste sich Ätzkalk sogleich auf und es bildete sich essigsaure Kalkerde. Kohlensaures Kali, Natrum, Blei, Zink, Strontianerde, Baryterde zersetzten sich durch die Säure, die 3 letztern aber äußerst langsam. Die verdünnte Essigsäure zersetzt jedoch in allen Fällen die kohlensauren Salze mit großer Heftigkeit. Wird aber die krystallisirte Essigsäure im Alkohol gelöst, so ist sie nicht im Stande, die er-

wähnten kohlensauren Salze zu zersetzen, erlangt jedoch diese Eigenschaft, wenn man dem Gemenge Wasser zusetzt (Centr. B. 1833. 13). Beim Durchtreiben der stärksten Essigsäure in Dampfgestalt durch ein glühendes eisernes Rohr, zerfällt sie ganz in kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas. Sie besteht im wasserfreien Zustande, wie sie in den Salzen enthalten ist, aus 47,16 Kohlenstoff, 5,85 Wasserstoff und 46,99 Sauerstoff = (4 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 3 At. Sauerstoff.)

Mit den Basen verbindet sich die Essigsäure zu eigenthümlichen Salzen; sie sättigt mehr Kali, als die stärkste Salpetersäure. Die meisten essigsauren Salze sind leicht in Wasser löslich; ihre Auflösung zersetzt sich bei Luftzutritt von selbst. Mit Vitriolöl übergossen, entwickeln sie essigsaure Dämpfe. In der Hitze werden sie mit Ausnahme des essigsauren Ammoniaks (das sich unzersetzt verflüchtigt) zerstört; sie zerfallen nemlich in Essigsäure, kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Öl, Brenzessiggeist und in Kohle, die mit kohlensaurer oder reiner Basis oder auch reduzirtem Metall gemengt, im Rückstande bleibt. Je größer die Affinität der Essigsäure zur Basis ist, desto mehr Brenzessiggeist und desto weniger unzersetzte Säure destillirt über. Geschieht aber die trockne Destillation der essigsauren Salze innerhalb einer gemäßigten abgemessenen Temperatur, so sind die Zerlegungsprodukte nur Kohlensäure, welche mit der Base des Salzes verbunden bleibt, und Brenzessiggeist, welcher übergeht. Die verdünnte Eisenchloridauflösung färbt sich auf Zusatz eines essigsauren Salzes gelblich roth, welche Färbung aber Salzsäure wieder vernichtet; dagegen die durch Mekon- und Schwefelblausäure hervorgebrachte Röthung durch Salzsäure nicht verändert wird.

Eine Auflösung verschiedener ätherischer Öle in der stärksten Essigsäure dient als Riech- und Räucherungsmittel bei ansteckenden Krankheiten. Hierzu ist aber nur die möglichst wasserleere Säure tauglich, denn nur diese löst die vorgeschriebene Menge Öl vollkommen auf; auch müssen die hierzu bestimmten käuflichen Öle vorher einer Destillation unterworfen werden, sonst wird der Zweck ebenfalls nicht erreicht.

Verunreinigungen der Essigsäure lassen sich, wie bei Acetum concentr. angegeben worden, erkennen. Enthält sie mehr Wasser, als zu ihrem Bestehen gehört, so krystallisirt sie nicht mehr bei der angegebenen Temperatur. Am besten läßt sich die Stärke der Essigsäure durch Sättigung einer bestimmten Quantität geglühten kohlensauren Natrums bestimmen. 20 Gran dieses Salzes löst man in der 10fachen Menge destillirten Wassers auf und fügt von einer gewogenen Menge der zu prüfenden, und ebenfalls mit der 10fachen Menge Wasser verdünnten Essigsäure so lange tropfenweise hinzu, bis Lakmus sich zu röthen anfängt. Man wiegt hierauf die verbrauchte Menge Säure und bestimmt daraus den wahren Säuregehalt der geprüften Säure. Reines geglühtes kohlensaures Natrum erfordert nahe sein gleiches Gewicht wasserleerer Essigsäure zur Sättigung.

Die Essigsäure findet sich nach der Äpfelsäure unter allen Pflanzensäuren am häufigsten schon gebildet in der Natur. Sie ist im Safte vieler Pflan-

zen, theils frei, theils mit Kali und Kalkerde verbunden, enthalten. Der menschliche Schweiß und Urin, die Milch der Thiere, enthalten ebenfalls Essigsäure und sie erzeugt sich im Magen bei schlechter Verdauung (Berzelius erklärt jedoch die in der Milch und im Magensaft enthaltene Säure für Milchsäure. In den sauren Molken ist dagegen nach Buchners Erfahrungen neben Milchsäure auch Essigsäure enthalten.) Sie ist ferner eins der Produkte der trocknen Destillation fast aller organischen Stoffe, wird im Processe der sauren Gährung durch Oxydation des Alkohols erzeugt, so wie sie sich auch bildet, wenn vegetabilische Stoffe mit Schwefelsäure behandelt werden.

Der Brenzessiggeist, ein ausschließliches Produkt der trocknen Destillation essigsaurer Salze, erzeugt sich am reichlichsten aus dem Bleizucker, wenn dieser in einer Destillirgeräthschaft erhitzt wird. Er erscheint, nachdem er durch Alkali von der anhängenden Säure befreit und nochmals destillirt worden, als eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruch, der keine Ähnlichkeit mit dem des Äthers oder Alkohols hat, entfernt jedoch dem der Essignaphtha nahe kommt. Er ist leicht entzündlich, brennt mit stark leuchtender Flamme und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Äther auf.

d.) Acidum aceticum pyro-lignosum. Brenzliche Holzessigsäure.

Wenn man einen trocknen Pflanzenkörper, z. B. Holzspäne, in einer Retorte mit angefügter Vorlage allmählig bis zum Glühen erhitzt, welchen Proceß man die trockne Destillation, und wenn die Hitze so lange fortgesetzt worden, bis sich nichts mehr aus dem Körper entbindet, die Verkohlung nennt, so entwickeln sich daraus Gasarten und Dämpfe, welche letztere zuerst als Nebel erscheinen, aber in der kalten Vorlage sich zu zwei tropfbaren Flüssigkeiten, verdichten. Die eine ist brandiges oder brenzliches Öl (Oleum empyreumaticum), welches anfangs gelbbraun, dünnflüssig und specifisch leichter als Wasser ist; im Fortgange der Destillation aber dunkelbrauner, dicklicher, specifisch schwerer, ja zuletzt ganz schwarz und so zähe pechartig erscheint, daß es nicht mehr abfließen kann. Dieses pechartige Öl wird von dem zuerst übergegangenen, wenn Beide zusammen kommen, aufgelöst und das Gemisch mit der allgemeinen Benennung Holztheer bezeichnet. Die andere ist brandige (d. h. brenzliches Öl enthaltende) Säure. Sie kann durch einen Scheidetrichter von dem Öl gesondert werden, wo sie dann eine dunkelbraune Farbe besitzt und rohe Holzsäure genannt wird. Der Holztheer ist übrigens, wie bei dem Artikel brenzliches Öl näher erörtert werden soll, ein Gemenge aus vielerlei Stoffen, die dann auch Bestandtheile der Holzessigsäure sind. Gleich anfangs und während der ganzen Destillation des Holzes entbindet sich eine beträchtliche Menge Gas, das aus einem Gemenge von kohlensaurem, Kohlenoxyd- und gekohltem Wasserstoffgas besteht. Alle diese bei der trockenen Destillation eines organischen Stoffes zum Vorschein kommenden Producte sind aus dem Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff desselben entstanden und bilden theils binäre, theils ternäre Zusammensetzungen.

Der rohe Holzessig wirkt schon in kleinen Dosen als ein starkes Gift, welche giftige Eigenschaft einem eigenthümlichen, im brandigen Öl enthaltenen, Stoffe zukommt. Sein ausgezeichnet fäulnißwidriges Vermögen verdankt er ebenfalls einem aus dem brandigen Öl aufgenommenen Stoff, dem Kreosot, wie später gezeigt werden wird. Wenn von dem rohen Holzessig, nachdem das aufschwimmende Öl mechanisch getrennt worden, aus einer Retorte bei gelindem Feuer $\frac{2}{3}$ in die Vorlage überdestillirt werden, so ist das Destillat die rectificirte Holzsäure (Acidum pyrolignosum rectificatum. Diese hat eine gelbe Farbe, starken, unangenehmen, brandigen Geruch und schmeckt höchst widrig, sauer und nach Rauch. Sie verhält sich übrigens als Essigsäure, die noch immer viel brenzliches Öl enthält.

Die Holzsäure wird häufig als Nebenprodukt gewonnen, beim Verkohlen des Holzes in den Kohlenmeilern, in welchen Kanäle angebracht sind, wo sich die Dämpfe verdichten können.

Es sind viele Versuche gemacht worden, den Holzessig zum ökonomischen Gebrauch tauglich zu machen, und dieser Zweck bald mehr bald weniger erreicht worden. Indessen sind alle bekanntgewordenen Reinigungsmethoden weitläuftig und kostspielig, und da jetzt die früheren Verfahrungsarten, durch saure Gährung Essig zu gewinnen, so sehr vereinfacht wurden, so hat man jene Reinigung des Holzessigs fast überall wieder aufgegeben. Eine der besseren Methoden zur Reinigung des Holzessigs war diese, daß man den rectificirten Holzessig mit kohlensaurer Kalkerde sättigte, durch Glaubersalz den Kalk als Gyps ausfällte, das gebildete essigsaure Natrum zur Trockne abdunstete, es bis zur Zerstörung der brenzlichen Theile erhitzte, ohne die Essigsäure durch zu starke Hitze zu zersetzen, das Salz wieder in Wasser auflöste, krystallisiren ließ und endlich durch verdünnte Schwefelsäure in einem Destillirapparate die Essigsäure abschied; oder daß man nach Berzelius (Jahresber. V. 257) dem schon auf gewöhnliche Weise gereinigten Holzessig durch Blutlaugenkohle den letzten Antheil des brenzlichen Öls entzog. Weniger dem Zweck entsprechend, eine reine Säure darzustellen, war die Behandlung der Holzsäure mit Braunstein und Vitriolöl, wodurch die Zerstörung des brenzlichen Öls nur unvollkommen gelang.

Ammoniacum aceticum. Acetas Ammoniacus.
Essigsaures Ammoniak.

Das essigsaure Ammoniak ist nur im flüssigen Zustande als Arzneimittel gebräuchlich. Der Entdecker desselben ist nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, Boerhave, sondern Raymund Minder, Leibarzt des Kaisers Matthias, der bereits 1621 verstarb, mithin 100 Jahre vor Boerhave gelebt hat (Stollens Historie der Arzeneigelahrtheit. Jena 1731) dem zu Ehren es auch die Benennung Mindersgeist (Spiritus Mindereri) erhielt. Die ursprüngliche Bereitung desselben bestand darin, daß man kohlensaures Ammoniak mit destillirtem Essig sättigte, wo aber nur ein sehr ver-

dünntes und wegen des verschiedenen Säuregehaltes des Letztern auch im Gehalt an essigsaurem Ammoniak ungleiches Präparat erhalten wurde. Um daher dieser Ungleichheit abzuhelfen und ein gleichförmiges Mittel zu erzielen, gab die Preußische Pharmacop. vom Jahr 1799 die Vorschrift, 3 Unzen trockenes, kohlensaures Ammoniak mit concentrirter Essigsäure zu sättigen und die neutrale Flüssigkeit mit so viel Wasser zu verdünnen, daß das Gewicht des Ganzen 24 Unzen betrage. Da aber, wie in dem Artikel kohlensaures Ammoniak gezeigt werden wird, das im Handel vorkommende officinelle kohlensaure Ammoniak öfters Bicarbonat beigemengt enthält, und dann eine damit dargestellte essigsaure Ammoniakflüssigkeit ebenfalls an Salzgehalt sich nicht immer gleich seyn kann, so hat die neueste Ausgabe jener Pharmacop. die Bereitung des genannten Präparats dahin abgeändert, daß sie vorschreibt, die officinelle Aetzammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. mit concentrirter Essigsäure zu sättigen und die neutrale Flüssigkeit ohne Wasserzusatz als Liquor Ammonii acetici aufzubewahren. Allein auch diese Vorschrift, welche zuerst im Berliner Jahrbuch der Pharmacie vor mehr als 20 Jahren gegeben wurde, liefert kein Präparat von stets gleichem Salzgehalt, auch besitzt es immer einen von Salmiakgeist herrührenden Beigeruch, der erst vor seinem Gebrauch durch Filtriren über gereinigtes Kohlenpulver entfernt werden muß. Eine essigsaure Ammoniakflüssigkeit von stets gleichem Salzgehalt kann nur dadurch erhalten werden, daß man das trockne essigsaure Ammoniak in einer bestimmten Menge destillirten Wassers auflöst. Nach der Bairischen Pharmacop. ist die essigsaure Ammoniakflüssigkeit, die unter dem Namen Acetas Ammoniae liquidus aufgeführt wird, durch Sättigung einer beliebigen Menge zerriebenen kohlensauren Ammoniaks mit concentrirter Essigsäure darzustellen, doch soll die Essigsäure leicht vorschlagen. Um hier unterscheiden zu können, ob die saure Reaction durch Essigsäure hervorgebracht werde und nicht von der Kohlensäure herrühre, die sich immer noch in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, muß aus einer Probe der Flüssigkeit die Kohlensäure durch Erwärmung ausgetrieben, und dann erst mit Lakmuspapier geprüft werden; wird jetzt dasselbe geröthet, so ist freie Essigsäure vorhanden. Durch Verdünnung der auf diese Weise dargestellten essigsauren Ammoniakflüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser, entsteht die verdünnte essigsaure Ammoniakflüssigkeit (Acetas Ammoniae liquidus dilutus), die an die Stelle des Spiritus Mindereri gesetzt wurde. Diese und die Vorschrift der älteren Preußischen Pharmacop. sind zur Darstellung des mehrerwähnten Präparats zweckmäßiger, als wenn dasselbe durch Sättigung der Ätzammoniakflüssigkeit mit Essigsäure bereitet wird. Es hat dann von der darin aufgelösten Kohlensäure nicht nur einen erfrischenden Geschmack, sondern ist auch dem Verderben weniger ausgesetzt. Auch kommt noch in Betracht, daß die Verschiedenheit des kohlensauren Ammoniaks hinsichtlich seines Gehalts an Kohlensäure nicht so groß ist, daß dadurch eine große Verschiedenheit der essigsauren Ammoniakflüssigkeit an festem Salzgehalt hervorgebracht werden könnte.

Beim Übergießen des kohlensauren Ammoniaks mit Essigsäure tritt letztere an ersteres, damit essigsaures Ammoniak bildend, welches im Wasser aufgelöst bleibt, während die freigewordene Kohlensäure zum Theil gasförmig entweicht, zum Theil aber von der Flüssigkeit aufgenommen wird, dieser die Eigenschaft ertheilend, auch bei vollkommener Neutralisation das Lakmuspapier vorübergehend zu röthen. Bei dieser Sättigung entsteht bedeutende Kälte, weil die Kohlensäure, um als Gas auftreten zu können, viel Wärme nöthig hat, die der Umgebung entzogen wird. Dagegen tritt eine Temperaturerhöhung ein bei Sättigung der Säure mit Ätzammoniak, weil beide Flüssigkeiten mehr Wärme enthalten, als in das neue Präparat eingeht.

Die essigsaure Ammoniakflüssigkeit, welche nach Angabe der früheren Preußischen Pharmac. bereitet wurde, und die verdünnte essigsaure Ammoniakfl. der Bairischen Pharmacop., kommen hinsichtlich ihres Gehalts an festem Salz fast ganz miteinander überein. Die erstere hat ein specifisches Gewicht von 1,030—1,040 und die Eigenschwere der letztern beträgt 1,040. Nur ist noch zu bemerken, daß bei Befolgung der Vorschrift, welche die Bairische Pharmacop. gegeben hat, auch die concentrirte Essigsäure nach Anleitung jener Pharmacop. bereitet seyn muß, wenn das Mittel stets gleichförmig ausfallen soll. Die Essigsäure wird nach derselben aus einer Mischung von 15 Theilen Bleizucker, 4½ Th. Vitriol und 7½ Th. Wasser durch Destillation bis zur Trockne dargestellt. Der mit destillirtem Essig nach der älteren Methode bereitete Spir. minderer. enthält nach Buchholz beinahe 5mal weniger festes essigsaures Ammoniak als die nach obigen Vorschriften dargestellte essigsaure Ammoniakflüssigkeit. Eine neue Methode, dieses Präparat zu bereiten, hat Ferrari (Ph. Central B. 1835. S. 238). angegeben. Man nehme Bleizucker 2 Pfund, Acet. destill. 6 Pfund, kohlensaure Ammoniaklösung von 13° B. 1 Pfund. Man löse den Bleizucker in dem Essig auf und füge nach und nach in kleinen Mengen das Ammoniak zu, bis sich das kohlensaure Blei völlig niedergeschlagen hat. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und zeigt sich bei der Prüfung bleifrei; sie wiegt etwas weniges mehr als 5° B., oder muß, wenn sie diesen Grad nicht besitzt, durch Concentration dahin gebracht werden.

Die essigsaure Ammoniakflüssigkeit hat einen salzig erwärmenden, etwas stechenden, einer Mischung aus Zucker und Salpeter ähnlichen Geschmack und eigenthümlichen Geruch. Alkohol läßt sich ohne Trübung damit vermischen; Ätzalkalien entwickeln daraus Ammoniak, Vitriolöl beim Erhitzen Essigsäure, die beide schon durch den Geruch bemerkbar sind. Ätzsublimat verursacht darin Trübung, nach einiger Zeit setzt sich dann eine weiße voluminöse perlmutterartig glänzende Materie ab, ein aus Ammoniak, Essigsäure und Quecksilberoxyd bestehendes Doppelsalz In einer ganz damit angefüllten Flasche läßt sich das flüssige essigsaure Ammoniak ohne Veränderung sehr lange aufbewahren; bei halbvollen Gefäßen aber und bei veränderlicher Temperatur tritt allmählig Zersetzung ein, wobei sich kohlensaures Ammoniak nebst einer schleimigen, der Essighefe ähnlichen Substanz erzeugt. In der Wärme muß es sich vollständig verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Ein aus einem

Gemenge von kohlensaurem Kali, Salmiak und Essig erkünstelter Mindersgeist läßt beim Verdunsten Digestivsalz im Rückstand. Das mit destillirtem Essig dargestellte Präparat unterscheidet sich durch sein geringeres spec. Gewicht, seinen schwach salzigen, faden Geschmack und schnellere Zersetzbarkeit von dem nach obigen Vorschriften bereiteten flüssigen essigsauren Ammoniak.

Ein gut bereitetes Präparat muß die angegebenen Eigenschaften besitzen; es darf durch Schwefelwasserstoffsäure nicht braun oder schwarzbraun gefärbt und gefällt werden, wodurch Kupfer oder Blei oder Zinn angezeigt würde. Ist Kupfer vorhanden, so entsteht in der mit sehr wenig Essigsäure versetzten Flüssigkeit mit Cyaneisenkalium ein rother Niederschlag; auch scheidet ein hineingestellter blanker eiserner Spatel reguliniſches Kupfer aus. Essigsaures Silber- und essigsaure Barytauflösung dürfen keine Niederschläge, die salz- und schwefelsaure Salze anzeigen würden, hervorbringen; geringe Spuren dieser Salze machen jedoch das Präparat nicht verwerflich. Ist der Mindersgeist aus kohlensaurem Ammoniak mit schwachem destillirten Essig bereitet worden, so kann sich leicht neben dem essigsauren Ammoniak auch 2fach kohlensaures Ammoniak in der Flüssigkeit gebildet haben, die dann weder auf Lakmus- noch auf Kurkumepapier reagirt, aber mit Säuren aufbraust. Das essigsaure Ammoniak kann in fester Form durchs Verdunsten der essigsauren Ammoniakflüssigkeit erhalten werden. Es krystallisirt in spießigten Krystallen. Läßt man trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung in ganz starke Essigsäure einströmen, so entwickelt sich so viel Wärme, daß die Flüssigkeit ganz heiß wird und erst nach einiger Zeit zu festem essigsauren Ammoniak erstarrt. Auf dem Wege der doppelten Verwandtschaft läßt sich dieses Salz darstellen, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen gepülvertem Salmiak und essigsaurer Kalkerde, oder aus 1 Th. Salmiak und 2 Th. Bleizucker der Sublimation aus einer Retorte unterwirft. Beide Salze tauschen in höherer Temperatur ihre Bestandtheile gegenseitig aus, so daß im ersten Fall Chlorcalcium und essigsaures Ammoniak, im zweiten Fall letzteres Salz und Chlorblei entstehen; das essigsaure Ammoniak als ein flüchtiges Salz sublimirt sich in leichten Flocken, während Chlorcalcium oder Chlorblei als feuerbeständige Stoffe im Rückstande bleiben. Das feste essigsaure Ammoniak besteht aus gleichen Atomen Essigsäure und Ammoniak.

Kali aceticum. Acetas kalicus. Terra foliata tartari. Essigsaures Kali. Geblätterte Weinsteinerde.

Das essigsaure Kali kann sowohl durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, indem man destillirten oder concentrirten Essig mit kohlensaurem Kali sättiget, als auch durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Bleizucker mittelst kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali bereitet werden.

1.) Man löse gereinigtes kohlensaures Kali in der erforderlichen Menge Wasser auf und gieße die Auflösung in klaren, destillirten erwärmten Essig, bis der Sättigungspunkt erreicht ist, setze dann noch etwas destillirten Essig

hinzu, damit durch diesen Säureüberschuß die Reaction des Kali auf die im destillirten Essig immer noch befindlichen färbenden Stoffe und deren dunklere Färbung verhindert werde. Die Lauge ist jetzt unter öfterm Zusatz von etwas destillirtem Essig, damit die Säure stets vorwaltend bleibe, bis zum Salzhäutchen abzudampfen, hierauf einige Tage an einen kühlen Ort zu stellen, wo sich die dem Kali beigemengt gewesenen fremden Salze herauskrystallisiren, die klare Lauge abzugießen, der trübe Rest aber durch ein dichtes Colatorium zu seihen und nun sämmtliche Salzlauge unter fortwährendem Zusatz von wenig destillirtem Essig, zuletzt in einer Porcellanschale zur Trockne zu bringen, unter beständigem Zerdrücken der sich zusammenballenden Salzmasse. Noch warm muß das erhaltene essigsaure Kali in ebenfalls vorher erwärmte Gläser gefüllt und diese gut verschlossen werden.

Wird bei dieser Bereitung des essigsauren Kalis die umgekehrte Weise befolgt, nemlich zu der Auflösung des Kali die Essigsäure allmählig zugesetzt, so erscheint das Salz weit mehr gefärbt, indem das freie kohlensaure Kali den in destillirtem Essig enthaltenen organischen Stoffen eine dunkelbraune, beinahe schwarze Farbe ertheilt. Es ist überhaupt bei Darstellung dieses Salzes die größtmöglichste Reinlichkeit zu beobachten, indem es so äußerst auflöslich auf alle organische Stoffe wirkt und dadurch gefärbt erscheint. Es dürfen auch keine andern Gefäße als zinnerne, Porcellan- oder Glasgeschirre angewendet werden, und zum Umrühren ist sich eines silbernen, oder eines gut ausgekochten weißbuchenen, aber keines eisernen Spatels zu bedienen, auch ist das Abdampfen an einem vor Staub gesicherten Ort vorzunehmen; das gänzliche Abdampfen des Salzes aber nicht in einem zinnernen Kessel, sondern in einer Porcellanschale zu vollenden, damit das Salz wegen der Leichtflüssigkeit des Zinnes nicht mit demselben verunreiniget werde. Allein selbst bei der größtmöglichsten Vorsicht erscheint das Salz stets gelblich oder braungelb gefärbt; wird das nur wenig gefärbte Salz einige Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entfärbt es sich fast ganz; ist es aber stärker gefärbt, so kann es durch Wiederauflösen in Wasser, Kochen mit ausgeglühtem Kohlenpulver, nachheriges Abfiltriren der Lauge, schwache Übersättigung mit concentrirter Essigsäure und Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne, gereiniget werden. Auch durch schnelles Schmelzen des gefärbten Salzes in einer erhitzten eisernen Pfanne, bis es wie ein dünner Brei fließt, lassen sich die färbenden Stoffe zerstören. Wird hierauf das geschmolzene Salz in Wasser aufgelöst, so bleiben die zerstörten färbenden Stoffe als Schlamm auf dem Filter zurück; da aber durch die stattgefundene Hitze ebenfalls etwas Essigsäure zerstört wird, so muß die alkalisch reagirende Flüssigkeit wieder mit concentrirter Essigsäure, nicht aber mit destillirtem Essig, der das Salz wieder färben würde, gesättigt und dann zur Trockne gebracht werden.

2.) Eine in einer Porzellanschale erwärmte Auflösung von 1 Th. gereinigtem kohlensauren Kali in 2 Th. Wasser wird unter beständigem Umrühren nach und nach mit concentrirter Essigsäure etwas übersättigt, die entstandene Salzlauge 24 Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt, dann von den sich

etwa ausgeschiedenen fremden Salzkrystallen abfiltrirt und bei anfangs lebhaftem, sobald aber ein Salzhäutchen erscheint, mäßigem Feuer unter fortwährendem Zerdrücken der sich zusammenballenden Salzmasse bis zur Trockne verdunstet. Ist das auf diese Weise gewonnene essigsaure Kali noch nicht ganz von fremden, schwerer auflöslichen Salzen frei, so lege man dasselbe auf ein Filter und lasse es an einem feuchten Ort zerfließen. Die beigemengten Stoffe bleiben auf dem Filter zurück; die durchfiltrirte Flüssigkeit aber, welche das Kaliessigsalz aufgelöst enthält, ist dann auf angezeigte Weise zur Trockne zu verdunsten.

3.) Zu einer kochend bereiteten Auflösung von 3 Pfund Bleizucker in 18 Pfund destillirtem Wasser setze man so lange eine Auflösung des kohlensauren Kalis hinzu, als noch ein weißer Niederschlag (kohlensaures Bleioxyd) entsteht und die Flüssigkeit etwas alkalisch reagirt, wozu gewöhnlich ¾ Pfund scharf ausgetrocknetes Pottaschenkali hinreichend sind. Nachdem die Flüssigkeit von dem Präcipitat durch ein Filter geschieden und derselbe einigemal mit heißem Wasser ausgewaschen worden ist, wird sämmtliche Salzlauge zuerst mit concentrirter Essigsäure vollkommen gesättigt, dann durchs Verdunsten bis auf 8 Pfund in die Enge gebracht und mit Schwefelwasserstoff auf einen Hinterhalt von Bleioxyd geprüft. Zeigt die entstehende braune Färbung einen dergleichen an, so gieße man die Flüssigkeit in ein hohes Cylinderglas und leite durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen oder Schwefelcalcium entwickelt hinein, wobei die Flüssigkeit beständig umzurühren ist, als noch ein schwarzbrauner Niederschlag von Schwefeleisen entsteht, und bis sie stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Salzflüssigkeit wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und zur Trockne verdunstet. Sollten sich beim Eindampfen der Lauge nochmals schwarze Flocken zeigen, die dann davon herrühren, daß die Flüssigkeit, ehe der überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff daraus entwichen war, beim Verdunsten in dem zinnernen Kessel mittelst des Schwefelwasserstoffs auflösend auf das Zinn wirkte und Schwefelzinn erzeugte, so muß die Flüssigkeit durch nochmaliges Filtriren davon getrennt und dann erst das in ihr aufgelöste essigsaure Kali durchs Eindicken dargestellt werden.

4.) Man vermische in einem zinnernen Kessel eine kochende Auflösung von 64 Unzen Bleizucker in seinem 4fachen Gewichte Wasser allmählig mit einer ebenfalls kochend heißen Auflösung von 51 Unzen schwefelsaurem Kali in 6 Theilen Wasser und lasse das Gemenge eine halbe Stunde lang sieden. Nachdem es vom Feuer entfernt worden und das entstandene schwefelsaure Bleioxyd sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit hell abfiltrirt, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und dann sämmtliche Lauge nach vorherigem Verdunsten bis zum 4ten Theil ihres Volumens auf die unter 3.) beschriebene Weise durch Schwefelwasserstoff aufs sorgfältigste von Bleioxyd gereinigt. Die aufs Neue filtrirte Flüssigkeit ist nun bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens zu verdunsten, in die Kälte zu stellen, von dem sich noch in Krystallen ausscheidenden schwefelsauren Kali hell abzugießen

und behutsam zur Trockne zu bringen. Das erhaltene essigsaure Kali ist bis auf eine Spur von schwefelsaurem Kali von allen andern Beimengungen frei. Die Menge desselben beträgt aus der angegebenen Menge Bleizuckers 29 bis 30 Unzen.

Beim Sättigen des destillirten oder concentrirten Essigs mit kohlensaurem Kali entweicht die Kohlensäure gasförmig, wodurch die Flüssigkeit in schäumende Bewegung geräth. Beim allmähligen Zusetzen des destillirten Essigs zu der kohlensauren Kaliauflösung entsteht anfangs fast gar kein Aufbrausen, indem die ausgetriebene Kohlensäure des einen Theils des kohlensauren Salzes von dem andern Theil desselben aufgenommen und dieser dadurch in 2fach kohlensaures Kali verwandelt wird. Ist nun auf diese Weise alles noch nicht mit Essigsäure gesättigte Kali in 2fach kohlensaures Kali verwandelt worden, dann erfolgt nun auch auf Zusatz neuer Portionen destillirten Essigs eine Zersetzung des 2fach kohlensauren Salzes mit stärkerem Aufbrausen, welches leicht ein Übersteigen der Flüssigkeit herbeiführen kann, wenn nicht die gehörige Vorsicht dabei angewendet wird. Durch Verdampfen der Salzlauge zur Trockne unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln wird daraus das trockne essigsaure Kali erhalten. Essigsaures Bleioxyd und kohlensaures Kali oder schwefelsaures Kali zersetzen sich gegenseitig durch Austausch ihrer Bestandtheile, so daß essigsaures Kali und kohlensaures oder schwefelsaures Bleioxyd gebildet werden. Die Menge schwefelsaures Kali, welche zur Zersetzung des Bleizuckers vorgeschrieben worden, und größer ist, als sie es der stöchiometrischen Proportionslehre nach seyn sollte, ist deßhalb nothwendig, weil das schwefelsaure Kali mit dem erzeugten schwefelsauren Bleioxyde eine Verbindung und somit in den Niederschlag eingeht, und dieser gebundene Antheil des schwefelsauren Kali nicht weiter zerlegend auf den Bleizucker einwirken kann. Nur durch anhaltendes Kochen läßt sich das schwefelsaure Kali von dem Niederschlage trennen; wird daher das schwefelsaure Kali und der Bleizucker in den stöchiometrischen Verhältnissen angewendet, so erfolgt nur dann endlich eine vollständige Zerlegung, wenn die Mischung mit einer gehörigen Wassermenge anhaltend gekocht wird. Diese Bereitungsart des essigsauren Kalis ist jedoch am wenigsten zu empfehlen, da es äußerst langsam ist und schwierig bleibt, allen Bleigehalt durch Schwefelwasserstoff aus der Auflösung zu entfernen, wenn man nicht zu diesem Zweck Schwefelkalium anwendet, was vortheilhafter ist. Man setzt nämlich von einer kalischen Schwefelleberlösung so lange zu der Salzlauge, bis keine schwarzbraune Trübung und dergleichen Niederschlag mehr erscheint.

Das essigsaure Kali besitzt eine weiße Farbe und erscheint, zur Trockne verdunstet, als ein weich anzufühlendes Pulver. Wenn hingegen die Auflösung desselben, ohne gerührt zu werden, gelinde abdunstet, bis eine blättrige Haut auf der Oberfläche erscheint, dann diese mit einem silbernen Löffel zur Seite geschoben und mit der sogleich entstehenden neuen eben so und zwar bis zu Ende fortgefahren wird, so geht alles Salz in dergleichen blättrige Schuppen über. Es ist selbst fähig, in seidenglänzenden Nadeln oder Säulen zu

krystallisiren, wenn die bis zur Honigdicke concentrirte Auflösung langsam erkaltet. Es hat einen hefenartigen Geruch, einen durchdringenden, lebhaft stechenden, Wärme im Munde verbreitenden Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich, dieses selbst aus der Luft so begierig anziehend, daß es sich augenblicklich mit kleinen Tröpfchen bedeckt und nach einiger Zeit ganz flüssig erscheint. Das an der Luft zerflossene Salz führte ehedem den Namen Liquor terr. foliat. tart., welcher Liquor aber jetzt nach der weiter unten angegebenen Vorschrift dargestellt wird. Das essigsaure Kali ist auch im Alkohol löslich, und die ehemals so berühmte Thedensche Spießglanztinktur war nichts anders, als eine auf großen Umwegen dargestellte Auflösung desselben im Alkohol. In gelinder Wärme fließt es ölartig, beim Erkalten zu einer dem Wallrath ähnlichen, matt glänzenden blättrigen Masse gestehend, welche Eigenschaft in den englischen Fabriken dazu benutzt wird, daß man es mit wenigem Alkohol besprengt, vorsichtig schmilzt, schnell abkühlt, dann, in Stücken zerbrochen, versendet. In verschlossenen Destillirapparaten bis zum Glühen erhitzt, zerfällt es in Essigsäure, brenzlichen Essiggeist, kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Öl, Kohle und Kali. Die beiden letztern bleiben als Rückstand in der Retorte, der oft pyrophorische Eigenschaften zeigt. Durch Destillation des essigsauren Kali mit arseniger Säure entsteht Cadets sogenannte rauchende Flüssigkeit, ein Product von schwach gelber Farbe, öligem Ansehen und einen so schrecklich stinkenden Geruch verbreitend, daß derselbe mehrere Tage lang an den Kleidern haftet, auch die heftigsten Kopfschmerzen verursacht. Die Bestandtheile dieser Substanz sind noch nicht mit Gewißheit ermittelt; nach Thenard ist solche eine Art essigsaures Arseniköl in Verbindung mit brenzlichem Essiggeist. Döbereiner hält diese Flüssigkeit für eine aus arseniger Säure und Essigsäure bestehende Doppelsäure. Beim Übergießen mit Vitriolöl oder einer andern Mineralsäure entbinden sich aus dem essigsauren Kali sogleich Essigdämpfe; auch wird dasselbe durch alle auflöslichen Salze mit einer anderen Base, die eine stärkere Säure enthalten, mittelst doppelter Verwandtschaft zersetzt. Seine wässerige Auflösung zersetzt sich nach einiger Zeit von selbst, wird schleimig, läßt einen flockenartigen grauen Niederschlag fallen, und die Flüssigkeit enthält jetzt kohlensaures Kali. Auf viele organische Stoffe, z. B. verdickte thierische Säfte, Eiweißstoff, Gallenconcremente ꝛc. äußert seine wäßrige Auflösung starke auflösende Kräfte, weshalb es als ein sehr wirksames Heilmittel in Leberkrankheiten, Gelbsucht u. a. m. häufige Anwendung findet. Das essigsaure Kali besteht aus gleichen Atomen Kali und Essigsäure. Es kann aber noch ein Verhältniß Säure aufnehmen und bildet dann ein noch leichter zerfließliches saures Salz, das, mit 6 At. Krystallwasser verbunden, krystallisirt.

Das Kaliessigsalz muß schön weiß, vollkommen neutral seyn, oder doch nur unbedeutend alkalisch reagiren, sich ohne Rückstand in Alkohol und Wasser auflösen, mit Säuren, Weinsteinsäure ausgenommen, keinen Niederschlag geben (wodurch neutrales weinsteinsaures Kali angezeigt würde), auch durch Schwefelwasserstoffwasser keine metallische Beimengungen erkennen lassen.

Eine Verunreinigung mit Eisenoxyd zeigt schon die gelbe Farbe des Salzes an, so wie ein durch zugesetztes Blutlaugensalz in der Auflösung desselben entstehender blauer Niederschlag dieß ausser Zweifel setzt. Gewöhnlich enthält das essigsaure Kali, ist es aus Pottaschenkali bereitet, geringe Antheile von schwefelsauren und salzsauren Salzen, die durch essigsaure Barytauflösung und Silbersolution entdeckt werden, die weiße unauflösliche Niederschläge in der Auflösung des Salzes erzeugen. Geringe Beimengungen dieser Salze machen es zum Arzneigebrauch nicht untauglich; nur dürfen sie nicht so bedeutend seyn, daß jene Reagentien starke Niederschläge hervorbringen. Ist das essigsaure Kali in einem zinnernen Kessel bis zur völligen Trockne verdunstet worden, so können sich durch starkes Rühren Theilchen vom Kessel abgelöst und dem Salze beigemengt haben; beim Auflösen des Salzes in Wasser bleiben solche zurück. Unter der Benennung Terra foliata tartari pauperum wird ein mit rohem Essig bereitetes essigsaures Kali verstanden. Dasselbe besitzt eine schwärzlich braune Farbe, indem es durch alle im rohen Essig befindlichen fixen Stoffe verunreiniget ist.

Ein Theil essigsaures Kali, in 2 Theilen dest. W. aufgelöst, giebt den Liq. terr. foliat. tart., Liq. kali acetici. Dieses Arzneimittel kann auch auf die Art bereitet werden, daß man ein Pfund kohlensaures Kali mit destillirtem Essig sättiget, und die Flüssigkeit bis auf 3 Pfund oder so weit abdampft, daß ein Glas von 3 Loth Inhalt, 4 Loth der abgedampften Flüssigkeit faßt. Die Bayer. Pharmacop. läßt dieses Mittel, welches sie mit dem Namen Acetas Potassae liquidus bezeichnet, durch Sättigung einer beliebigen Menge kohlensauren Kalis mit concentrirter Essigsäure, darstellen.

Die essigsaure Kali-Flüssigkeit darf, mit gleichem Gewichte Alkohol versetzt, sich nicht trüben und muß, wenn man Vitriolsäure zumischt, den Geruch nach Essigsäure bemerkbar machen, auch ausserdem alle Eigenschaften des reinen essigsauren Kalis besitzen.

Natrum aceticum. (Acetas natricus s. Sodae.) Terra foliata tartari mineralis. Essigsaures Natrum. Mineralische Weinsteinblättererde.

Das essigsaure Natrum läßt sich auf ähnliche Weise, wie das Kaliessigsalz, darstellen, indem man entweder seine Bestandtheile unmittelbar miteinander verbindet, oder solche auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft vereiniget.

a.) Man löse einen Theil kohlensaures Natrum in zwei Theilen kochenden W. auf, bringe die Auflösung in einem zinnernen Kessel über Feuer und setze so lange destillirten oder concentrirten Essig hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die Flüssigkeit die gefärbten Papiere nicht weiter verändert. Die Lauge wird dann nach vorherigem Filtriren langsam abgedampft, bis ein Tropfen derselben, auf einen kalten Stein gebracht, zu Krystallen gerinnet, dann zum Krystallisiren 48 Stunden lang an einen kühlen Ort ge-

stellt. Das Salz schießt in gestreiften säulenförmigen Krystallen an, die man herausnimmt, die Lauge abermals verdunstet und abkühlt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, als noch Krystalle erscheinen. Sämmtliche Krystalle werden, nachdem die Lauge abgetröpfelt ist, auf Fließpapier getrocknet und hierauf in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Die Krystallisation des essigsauren Natrums erfolgt leichter, wenn die Lauge einen kleinen Überschuß von Natrum enthält, doch ist dieses nicht unumgänglich nothwendig, da schon, wenn nur die neutrale Lauge recht langsam und ungestört verdunstet, die schönsten Krystalle anschießen. Ist die Sättigung des kohlensauren Natrums mit destillirtem Essig geschehen, so wird die Flüssigkeit gewöhnlich gefärbt erscheinen; daher man sie vor dem Verdunsten mit frisch geglühtem Kohlenpulver entfärben und dann erst zum Krystallisationspunkt verdunsten muß.

b.) Man löse eine beliebige Menge Bleizucker in der vierfachen Menge destillirtem W. kochend auf und setze der erhaltenen Auflösung so lange eine ebenfalls heiße Auflösung von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrum hinzu, als noch ein weißer Niederschlag — im ersten Fall kohlensaures Bleioxyd, im zweiten schwefelsaures Bleioxyd — entsteht. Die überstehende Flüssigkeit, welche jetzt essigsaures Natrum aufgelöst enthält, filtrire man durch Fließpapier und wasche den Niederschlag einigemal mit kaltem W. aus. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun bis zur Hälfte ihres Volumens abgedampft und dann auf die oben beim essigsauren Kali angegebene Weise durch Schwefelwasserstoffgas von einem Hinterhalt von Bleisalz aufs sorgfältigste befreit und hierauf durch Verdampfen zur Krystallisation befördert. Die Entfernung des Bleigehalts aus der Salzauflösung gelingt übrigens ebenfalls leichter, wenn man statt des Schwefelwasserstoffgases Schwefelnatrium anwendet. (S. oben essigsaures Kali.)

Das essigsaure Natrum hat einen scharf salzigen, kühlenden, jedoch nicht unangenehmen Geschmack, seine Krystalle zerfallen langsam an trockener Luft, wobei sie 40 Pc. am Gewichte verlieren. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es 3 Theile Wasser zur Auflösung, in der Kochhitze weniger, als sein gleiches Gewicht. Wird die wäßrige Auflösung des Salzes, die bis zum Krystallisationspunct verdampft worden ist, mit dem Finger oder einem silbernen Spatel berührt, so erfolgt unter starker Erwärmung eine überraschende plötzliche Krystallisation, wie schon Wenzel beobachtete, und Flashoff aufs neue bestättigt fand. Auch im Alkohol ist es auflöslich, und kann daher durch diesen von andern darin unauflöslichen Salzen befreit werden. In starker Hitze kommt das Salz in Fluß, sich bei stärkerer Hitze in ähnliche Produkte, wie das Kaliessigsalz zersetzend, nur daß hier im Rückstande kohlensaures Natrum bleibt. Vitriolöl entwickelt aus ihm essigsaure Dämpfe. Im krystallisirten Zustande besteht es aus 1 At. Natrum, 1 At. Essigsäure und 6 At. Wasser. Das verwitterte Salz ist wasserfrei. Vom Kaliessigsalz unterscheidet es sich dadurch, daß es an der Luft trocken bleibt, und seine Auflösung weder mit Weinsteinsäure noch mit Platinauflösung einen Niederschlag gibt.

Eine geringe Beimengung des Kaliessigsalzes überwindet aber die trocknende Kraft des Natrumsalzes so sehr, daß alles flüssig wird. Hinsichtlich seiner Reinheit prüft man es auf dieselbe Weise, wie das essigsaure Kali.

Baryta acetica. (Acetas baryticus.) Essigsaure Baryterde.

Der essigsaure Baryt wird bisweilen als Reagens angewendet, nemlich da, wo man zugleich, wie bei der Untersuchung von Mineralwassern, den alkalischen Bestandtheil, der mit der Schwefelsäure verbunden war, bestimmen will; auch kann man sich desselben bedienen, um eine mit Schwefelsäure verunreinigte Essigsäure zu reinigen. Man kann dieses Salz durch Auflösung der kohlensauren Baryterde in verdünnter Essigsäure, oder wenn man Schwefelbarium durch diese Säure zerlegt, darstellen. Es krystallisirt in durchsichtigen, unregelmäßigen, 8seitigen, mit 4 Flächen unregelmäßig zugespitzten Säulen und Nadeln, die an der Luft verwittern, schmeckt sehr scharf, löst sich beinahe in gleichen Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur auf und ist im Alkohol unauflöslich. Es besteht aus 1 At. Baryterde, 1 At. Essigsäure und mehreren Atomen Krystallwasser.

Calcaria acetica. (Acetas Calcicus.) Essigsaure Kalkerde.

Man erhält dieses Salz durch Sättigung der verdünnten Essigsäure mit kohlensaurer Kalkerde (Kreide, Kalkspath). Wird die filtrirte Auflösung bis zum Häutchen verdunstet, so schießt die essigsaure Kalkerde in feinen prismatischen Nadeln an, welche einen seidenartigen Glanz, wie Atlas, haben. Dampft man dagegen die Auflösung unter stetem Umrühren zur Trockne ab, so erhält das Salz den Namen Corallensalz, Kreide- oder Krebsaugensalz (Sal, seu Solutio cretae, corallorum). Es hat einen bitterlich scharfen Geschmack, ist auflöslich im Wasser und Weingeist und zerfällt an der Luft. Die Auflösung desselben wird durch die kohlensauren Alkalien zersetzt, die die Kalkerde im kohlensauren Zustande fällen. Wird es mit der Hälfte seines Gewichts Kaliessigsalz gemischt, so entsteht das sogenannte fixe Vipernsalz (Sal viperarum fixum).

Cuprum aceticum. (Acetas Cupricus.) Essigsaures Kupferoxyd.

Die Essigsäure greift das metallische Kupfer in offenen Gefäßen nur sehr langsam an, selbst wenn sie durch Wärme unterstützt wird; die Auflösung erfolgt aber leicht, wenn die Säure als Dampf unter Zutritt der Luft auf Kupfer einwirkt. Verdünnte Essigsäure und saure Pflanzensäfte können in kupfernen Kesseln gekocht werden, ohne daß eine Auflösung von Kupfer er-

folgt; nur ist darauf zu sehen, daß dergleichen saure Flüssigkeiten nicht darin erkalten, und daß die Kessel immer blank sind. Ungleich leichter erfolgt die Auflösung des oxydirten und kohlensauren Kupfers in der Essigsäure. Letztere verbindet sich mit dem Kupferoxyd in 5 verschiedenen Verhältnissen, von welchen Verbindungen jedoch nur 2 in den Apotheken aufgenommen sind, nemlich der Grünspan und das neutrale essigsaure Kupferoxyd. Beide Kupfersalze werden fabrikmäßig im Großen dargestellt.

Von dem Grünspan (Aerugo, Viride Aeris) kommen im Handel 2 Sorten vor, der blaue und der grüne. Die Bereitung des erstern geschieht vorzüglich zu Montpellier, indem in saure Gährung versetzte Weintrestern mit Kupferplatten, die vorher mit einer Grünspanauflösung abgerieben und wieder getrocknet worden sind, in Berührung gesetzt werden. Die Kupferbleche überziehen sich bald mit einer seidenartig glänzenden, grünlich blauen Kruste, die mit einem Messer weggenommen wird, worauf man die abgekratzten Bleche wieder mit Weintrestern schichtet und dieselbe Behandlung bis zu ihrer Aufarbeitung fortsetzt. Der erhaltene Grünspan wird hierauf in hölzernen Mulden mit etwas Wein oder Essig durchgeknetet, dann in lederne Schläuche gepackt oder in Formen gedrückt und entweder an der Luft oder in der Sonne getrocknet. Der grüne Grünspan wird auf die Weise bereitet, daß man Kupferbleche unter oft erneuertem Befeuchten mit Essig der Atmosphäre aussetzt oder Kupferbleche mit in Essig getauchten groben Tüchern aufschichtet und bis zur Entstehung des Grünspans an der Luft stehen läßt. Der blaue Grünspan erscheint als eine feste zusammengebackene Masse, ist schwer zu brechen, aber leicht in Pulver zu zerreiben, welches eine schöne grünlichblaue Farbe besitzt. Er ist gewöhnlich mit Kupferstückchen und Überbleibseln von Traubenkernen verunreinigt, von welchen Beimengungen er durchs Durchsieben befreit werden kann. Er ist ein basisches Salz, das aus 2 At. Oxyd, 1 At. Säure und 6 At. Wasser besteht, aber nicht immer eine gleiche Zusammensetzung hat. Der grüne Grünspan hat ein mehr erdartiges Ansehen, er enthält mehr Essigsäure und seine Farbe fällt nur wenig ins bläuliche. Ein guter Grünspan bleibt an der Luft trocken, hat keine schwarzen oder weißen Flecken und löst sich in Essigsäure bis auf die erwähnten Beimengungen leicht auf. Beim Erhitzen bis auf 60 verändert sich seine Farbe unter Verlust des Wassers ganz in grün. Durch Behandlung mit kaltem Wasser zerfällt er in neutrales, in basisches auflösliches und in ein basisches unauflösliches Kupfersalz. Kochendes Wasser veranlaßt die Bildung einer größeren Menge des neutralen Salzes, und das rückständige basische Salz, welches eine schwarzblaue Farbe besitzt, enthält nur wenig Säure.

Mit Kreide oder Gyps verfälschter Grünspan löst sich in verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig auf, indem der im ersten Fall gebildete, so wie der im zweiten Fall schon vorhandene, Gyps zu Boden fällt.

Mit dem eigenthümlichen Grünspan, als einer essigsauren Verbindung, darf übrigens die grüne Materie nicht verwechselt werden, die sich an kupfernen Gefäßen, deren Reinigung vernachläßiget wird, erzeugt. Diese Sub-

stanz, im gewöhnlichen Leben gleichfalls Grünspan genannt, ist nichts anders als basisch kohlensaures Kupferoxyd.

Das neutrale Kupferoxyd, destillirter Grünspan oder Grünspankrystalle genannt (Aerugo crystallisata), wird erhalten, wenn man frisch abgeschabten Grünspan oder Kupferoxyd, in kochendem destillirten Essig auflöst, die klar filtrirte Auflösung abdampft und zum Krystallisiren in flache Gefäße ausgießt, in denen zur Beförderung der Krystallisation senkrechte Stäbe, die, von der Grundfläche an gerechnet, bis beinahe ganz nach oben in 4 Theile gespalten worden, angebracht sind. An diesen Stäben setzt sich das Salz in rhomboidalen Prismen an, die zuweilen sehr regelmäßig und von bedeutendem Umfange sind. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd kann auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtschaft durch Zerlegung des Kupfervitriols mit Bleizucker erhalten werden. Man gießt nemlich zu einer Kupfervitriolauflösung so lange eine Bleizuckerlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die von dem Bleivitriol abgegossene Flüssigkeit, in welcher jetzt das neugebildete essigsaure Kupferoxyd sich aufgelöst befindet, wird hierauf zur Krystallisation befördert. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle sind jedoch in der Form und dem Ansehen von denen auf gewöhnlichem Wege dargestellten etwas verschieden.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd besitzt eine schöne dunkelgrüne Farbe, seine Krystalle verwittern an der Luft oberflächlich, wobei sie sich mit einem grünfarbigen Überzuge bedecken. Es ist in 18 Th. kaltem und in 5 Th. kochendem Wasser löslich. Auch Alkohol nimmt es auf. Der Geschmack desselben ist widerlich, zusammenziehend metallisch. Im offenen Feuer brennt es mit schön grüner Flamme, verknistert anfangs bei der trockenen Destillation, bräunt sich dann, ohne zu schmelzen, und gibt gegen Ende derselben ein wenig Sublimat, aus essigsaurem Kupferoxydul bestehend, während die Essigsäure theils unzersetzt entweicht, theils in verschiedene Gasarten zerlegt wird. In der Retorte bleibt ein pyrophorisches Gemenge von Kupfer und Kohle zurück. Destillirt man es mit der Hälfte Vitriolöl aus einer Retorte, so geht die Essigsäure in concentrirte Gestalt über. Wird Papier mit einer gesättigten wäßrigen Auflösung dieses Salzes getränkt und hierauf getrocknet, so gewinnt es bedeutend an Entzündlichkeit und gewährt im verkohlten Zustande nach Kastner den wirksamsten Zunder; denn wird es dem innerhalb der atmosphärischen Luft senkrecht niederstürzenden Wasserstoffgasstrom statt Platinmohrs ausgesetzt, so erfolgt augenblicklich lebhaftes Erglühen. Honig und Zucker wirken auf das essigs. Kupfer desoxydirend und es scheidet sich beim Kochen damit ein voluminöser Niederschlag ab, während die grüne Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoff, Eisencyankalium unverändert bleibt. Es besteht aus 1 At. Essigsäure, 1 At. Kupferoxyd und 2 At. Wasser.

Bei Vergiftungen mit Kupfersalzen beweisen sich Eiweiß und Milch am wirksamsten, indem sowohl der Eiweißstoff als auch der käsige Bestandtheil der Milch die Eigenschaft besitzen, mit den Kupfersalzen zu coaguliren und blaue unauflösliche Verbindungen zu bilden, die keine giftige Wirkungen auf

den menschlichen Organismus äußern. Zucker, Honigwasser und schleimige Getränke mildern gleichfalls die giftigen Eigenschaften der Kupferverbindungen. Als vorzüglich wirksam gegen Vergiftungen mit Metallsalzen überhaupt ist das pectischsaure Kali zu empfehlen. Dieses Salz läßt sich darstellen, wenn 50 Th. ausgewaschenes und stark ausgepreßtes Mark von Rüben oder Möhren mit 300 Thn. Wasser und 1 Th. Ätzkali eine kurze Zeit erhitzt, die Flüssigkeit durch Leinwand gegossen und die rückständige Masse ausgepreßt wird. Auflösungen der alkalischen Schwefellebern zersetzen zwar die Kupfersalze in das minder giftige Schwefelkupfer; allein sie selbst besitzen zu ätzende Eigenschaften, um in der erforderlichen Menge angewandt werden zu können. Schwefelwasserstoffsäure hat zwar diesen Nachtheil nicht; allein da das bei ihrer Anwendung sich ebenfalls bildende Schwefelkupfer immer noch nachtheilige Wirkungen äußert, so verdienen die früher erwähnten Gegenmittel den Vorzug, und dies um so mehr, da solche überall schnell zur Hand liegen.

Bei Kupfervergiftungen haben die ausgebrochenen Substanzen eine grüne oder blaue Farbe, wobei aber nicht zu übersehen ist, daß durch Nickelsalze und Salpetersäure ähnliche Färbungen entstehen. Reagenzien auf Kupfersalze sind: a.) Cyaneisenkalium; es erzeugt selbst in sehr verdünnten Kupfersalzauflösungen einen braunrothen Niederschlag; b.) Ätzammoniakflüssigkeit; diese fällt anfangs das Kupferoxyd, löst es aber, im Überschuß zugesetzt, wieder auf. Gleiche Wirkung äußert das Ätzammoniak auch auf Nickelsalze; c.) Schwefelwasserstoffsäure, welche entweder als Gas oder in Wasser aufgelöst, das Kupfer als Schwefelkupfer mit schwarzer Farbe fällt; und d.) metallisches Eisen, das aus Kupfersalzen das Kupfer in fein zertheiltem Zustande ausscheidet.

Ferrum aceticum. (Acetas ferricus.) Essigsaures Eisenoxyd.

Die Essigsäure löst das metallische Eisen in gelinder Wärme leicht auf; es entwickelt sich hierbei Wasserstoffgas. Die beiden Oxyde des Eisens werden ebenfalls von der Essigsäure aufgelöst, und die dadurch gebildeten Salze finden in der Arzneikunde Anwendung.

a.) Essigsaures Eisenoxydul. Man übergieße gepulvertes Eisen oder reines Schwefeleisen mit mäßig starker Essigsäure und unterstütze die Auflösung durch mäßige Wärme. Hört die Einwirkung der Säure auf, so muß die Flüssigkeit schnell filtrirt und bis zum Krystallisationspunct verdunstet werden. Das Salz schießt beim Erkalten der Lauge in grünen Säulchen an, zieht aber aus der Luft schnell Wasser an, zerfließt und geht unter Abscheidung eines braunen basischen Oxydsalzes schnell in essigsaures Eisenoxyd über. Das essigsaure Eisenoxydul besitzt einen süßlich zusammenziehenden Geschmack und ist im Wasser leicht auflöslich. Es macht den Hauptbestandtheil der Tinctura martis adstringens acetata und der Tinct. mart. Zwelferi aus.

b.) Essigsaures Eisenoxyd. Dieses Salz wird nur dann im vollkommen gesättigten Zustande erhalten, wenn man ein frisch bereitetes, noch etwas feuchtes Eisenoxydhydrat zur Auflösung anwendet. Ein schon ganz ausgetrocknetes Oxyd löst sich nur schwierig und nach längerer Zeit in der Essigsäure auf; ein vorhero aber geglühtes Oxyd ist darin ganz unauflöslich. Man kann das Oxyd sowohl aus der Auflösung des Eisenchlorids, als auch aus der Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds mittelst Ätzlauge oder mit kohlensaurer Kaliauflösung fällen; da aber das Eisenoxyd mit dem Kali eine schwerauflösliche Verbindung eingeht, so ist von dem Fällungsmittel nur so viel hinzuzusetzen, daß ein kleiner Antheil des Eisensalzes unzersetzt bleibt. Das Oxyd wird dann nach gehörigem Aussüßen mit Wasser auf einem Filter so weit durch öfteres Einschlagen in Fließpapier getrocknet, daß es eine noch feuchte bröckliche Masse darstellt. Das Oxyd übergieße man jetzt in einem Glas nach und nach und unter öfterem Umrühren mit concentrirter Essigsäure, bis es gänzlich aufgelöst ist; oder was besser ist, man erwärme die concentrirte Essigsäure und übersättige sie mit frisch gefälltem Eisenoxyd. Eine Wärme von 30° R. befördert die Auflösung; ein höherer Hitzgrad ist aber zu vermeiden, weil sonst die schon entstandene Auflösung sich wieder zersetzt und ein basisches Eisenoxydsalz fallen läßt. Eine stärkere Essigsäure, als die nach der Baier. oder Pr. Pharmacop. bereitete, äußert nur wenig Auflösungskraft auf das selbst noch feuchte Oxyd. Nach Kinast erfordert das aus 4 Unzen krystallisirtem Eisenchlorid durch Ätzlauge gefällte Oxyd, so weit abgetrocknet, daß es noch 6 Unzen wiegt, 8 Unzen Essigsäure von 1,053 sp. Gew. zur Auflösung.

Die essigsaure Eisenoxydauflösung ist dunkelbraun, fast undurchsichtig, von herbsaurem, stark eisenhaftem Geschmack und essigsaurem Geruch, stets sauer reagirend, sich mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischend, jedoch mit beiden letztern nach einigen Stunden einen geringen Niederschlag bildend und durchs Verdunsten zu einer gallertartigen Masse eintrocknend. Das trockne Salz wird in starker Hitze zerstört; im Rückstand bleibt Eisenoxydul, indem das Oxyd durch Kohle in hoher Temperatur zu Oxydul zurückgeführt wird. Ätzlauge fällt daraus das Eisenoxydhydrat mit gelbbrauner Farbe; ist der Niederschlag grünlichbraun, und entsteht auf Zusatz des rothen Cyaneisenkaliums ein blauer Niederschlag, so enthält das essigsaure Eisenoxyd auch Oxydulsalz beigemengt. Findet eine Verunreinigung mit Kupferoxyd statt, so wird, wenn durch überschüssig zugesetztes Ätzammoniak alles Eisenoxyd gefällt worden, die überstehende Flüssigkeit, statt farblos zu erscheinen, eine blaue Farbe angenommen haben.

Das essigsaure Eisenoxyd ist die Grundlage der Klaprothischen Eisentinctur (Tinctura ferri acetici aetherea, Acetas Oxydi Ferri liquidus). Sie wird aus 9 Theilen der nach obiger Vorschrift dargestellten essigsauren Eisenoxydauflösung, 1 Th. Essignaphtha und 2 Thn. Alkohol zusammengesetzt, und muß in gut verschlossenen Gläsern, vor dem Einfluße des Lichts geschützt, aufbewahrt werden. Dieses Präparat hat eine dunkelbraune

Farbe, ist fast undurchsichtig, jedoch klar, von 1,010 sp. G., stark ätherisch, zugleich nach Essigsäure riechend und angenehm säuerlich süß, stark eisenhaft schmeckend. In verschlossenen Gefäßen bleibt sie unverändert, wenn diese ganz damit angefüllt sind; bei Zutritt der Luft verflüchtiget sich aber ein Antheil Essigsäure, und sie erlangt von dem sich ausscheidenden basischen Salze eine trübe gallertartige Beschaffenheit. Eine bräunliche durchsichtige Farbe ist ein Zeichen, daß die Eisenoxydauflösung die gehörige Concentration nicht hatte.

Hydrargyrum aceticum. (Acetas hydrargyricus.) Mercurius acetatus. Essigsaures Quecksilber.

Auf das metallische Quecksilber wirkt die Essigsäure nicht merklich; sie verbindet sich aber leicht mit den Oxyden desselben und bildet nach den verschiedenen Graden der Oxydation 2 verschiedene Salze.

Das Oxydulsalz kann nach folgenden 2 Methoden dargestellt werden: a.) Man verdünne eine beliebige Menge salpetersaure Quecksilberoxydullösung (S. Liquor hydrarg. nitr.) mit 4 Theilen dest. Wassers und setze zu dieser in einem Glase befindlichen Flüssigkeit so lange eine essigsaure Kaliauflösung nach und nach hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Der krystallinische Niederschlag ist essigsaures Quecksilberoxydul, welches man mit destill. Wasser abwäscht, an einem schattigen Ort auf Fließpapier trocknet und in schwarz angestrichenen Gläsern aufbewahrt. Garot. (Repert. d. Ph. B. 25. S. 235) gibt dem essigs. Natr. zur Fällung des Essigsalzes den Vorzug vor dem essigs. Kali, bemerkt aber, daß wenn der Präcipitat völlig weiß ausfallen soll, das essig. Natr. etwas vorherrschen muß, weil umgekehrt, wenn Quecksilbersalpeter übrig bleibt, der damit geschwängerte Niederschlag beim Auswaschen durch etwas sich bildendes basisches salpeters. Salz gelblich wird. Tritt jedoch dieser Fall ein, so kann das basische Salz durch etwas Natrumessigsalz zersetzt werden.

b.) Man übergieße in einem geräumigen Glaskolben reines oder kohlensaures Quecksilberoxydul mit 8 Th. dest. Wasser, bringe die Mischung im Sandbade zum Kochen und setze hierauf so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis die Auflösung des Oxyduls erfolgt ist. Haben sich während des Siedens kleine Krystalle ausgeschieden, so setze man zur Auflösung derselben noch etwas kochendes Wasser hinzu. Die Flüssigkeit wird jetzt möglichst schnell filtrirt, wo aus derselben beim Erkalten das essigsaure Oxydulsalz sich krystallinisch ausscheidet. Ein kleiner Theil desselben bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, wird aber durch ferneres Verdunsten ebenfalls ausgeschieden. Bei der Bereitung dieses Salzes nach der ersten Vorschrift tauschen beide Salzauflösungen — die des salpeters. Quecksilberoxyduls und die des essigsauren Alkalis — mit einander in Berührung kommend, gegenseitig ihre Bestandtheile aus, so daß salpeters. Kali und essigs. Quecksilberoxydul gebildet werden; ersteres bleibt in dem vorhandenen Wasser gelöst, das letztere fällt aber als

ein krystallinischer Präcipitat heraus; doch soll dasselbe nach Stromeyer stets mit salpetersaurem Quecksilberoxydul verunreinigt seyn. Bei Bereitung des essigs. Quecksilberoxyduls nach der 2ten Methode erfolgt blos eine einfache Auflösung des Oxyduls in Essigsäure, und war das Oxydul kohlensaures, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen. Aus der heißen Auflösung krystallisirt das Quecksilbersalz beim Erkalten heraus.

Das auf letzterem Wege dargestellte Salz bildet schöne silberglänzende, der Boraxsäure sehr ähnliche Schuppen, das durch Präcipitation erhaltene aber erscheint in kleinen, in eine Masse vereinigten Blättchen. Getrocknet fühlt es sich fettig an, wie venetianischer Talk, hat einen widrigen Metallgeschmack, ist an der Luft beständig, färbt sich aber, sobald Feuchtigkeit hinzukommt und das Sonnenlicht einwirkt, schwarz, muß daher an einem dunklen Ort aufbewahrt werden. Wasser löst wenig davon auf, wirkt jedoch Wärme mit ein, so löst sich mehr Salz auf, wo dann, wenn die Auflösung erkaltet, Krystalle sich bilden. Wird das Salz mit Wasser gekocht, so hinterläßt es ein schwarzes Pulver, das sich beim Trocknen und gelindem Reiben in metallisches Quecksilber verwandelt; die Mutterlauge aber ist sauer und enthält nun einen gewissen Antheil Oxydsalz. Ein Theil des Oxydulsalzes wird hierbei zersetzt, der unzersetzte Antheil krystallisirt dagegen wieder unverändert heraus. In verdünnter Essigs. ist es leicht auflöslich; die Salpeters. verwandelt es in Oxydsalz. In Alkohol ist es unauflöslich; er übt aber eine zerlegende Einwirkung darauf aus. Ätzalkalien scheiden das Oxydul mit schwarzer Farbe daraus ab. Bei der trocknen Destillation gibt es eine höchst concentrirte, nach Katzenurin riechende, Essigsäure; das Quecksilber verflüchtiget sich, und eine leichte noch etwas quecksilberhaltige Kohle bleibt zurück. Das essigsaure Quecksilberoxydul ist ein neutrales Salz, das aus 1 At. Oxydul und 1 At. Säure besteht.

Eine Verunreinigung desselben mit Oxydsalz entdeckt aufgegossene Ätzlauge durch die gelbröthliche Farbe, die das Salz statt der schwarzen Farbe sogleich annimmt.

Essigsaures Quecksilberoxyd wird dargestellt, wenn man fein zerriebenes Quecksilberoxyd (rothen Präcipitat) bei gelinder Digestionswärme in concentrirter Essigsäure auflöst und die Auflösung langsam verdunstet. Das Oxydsalz krystallisirt in tafelförmigen oder strahlicht zusammengehäuften Krystallen, die zum Theil Durchsichtigkeit und Glanz haben, zum Theil aber ein perlmutterartiges Ansehen besitzen, auch minder durchsichtig sind. Die Krystalle sind spröde, fühlen sich zerrieben etwas fettig an, dagegen die unversehrten Krystallflächen ein mehr glimmerartiges Gefühl erregen. Das Quecksilberoxydhydrat, durch Fällen mit Ätzlauge oder Kalkwasser aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, löst sich zwar eben so, wie das reine Oxyd, in Essigsäure völlig auf, allein es krystallisirt beim Erkalten der Auflösung zuerst essigsaures Quecksilberoxydul, und erst beim Verdunsten der Lauge erscheint das Oxydsalz in Krystallen. Es scheint in diesem Fall etwas Essigsäure zersetzt zu werden, die einen Theil Oxyd zu Oxydul reduzirt.

Das essigsaure Quecksilberoxyd besitzt einen unangenehmen Metallgeschmack, löst sich in Wasser leicht auf, und Ätzlauge fällt daraus gelbes Oxyd, das Ammoniak aber eine weiße, aus Quecksilberoxyd, Essigsäure und Ammoniak bestehende Salzverbindung. Alkohol löst nur wenig davon auf, wirkt übrigens zersetzend darauf ein. Wird die wäßrige Auflösung des Salzes durch Salzsäure getrübt oder niedergeschlagen, so ist es mit Oxydulsalz verunreiniget. Ein nach der Pr. Pharm. vom Jahr 1799 durch Verdampfen zur Trockne dargestelltes essigsaures Quecksilberoxyd ist ein Gemenge von neutralem und basischem Salze von gelber Farbe, das sich im Wasser nur theilweise auflöst.

Plumbum aceticum. (Acetas plumbicus). Essigsaures Bleioxyd.

Die Essigsäure greift das metallische Blei nicht an, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird; ist aber das Metall sowohl mit der Säure als mit der Luft in Berührung, so wird dasselbe unter Entbindung von Wasserstoffgas oxydirt und, so wie die Oxydation erfolgt, aufgelöst. Man unterscheidet 2 Arten des essigsauren Bleioxyds, neutrales und basisches. Es existirt aber auch noch ein überbasisches essigsaures Bleisalz.

Ersteres, das neutrale Salz, führt den technischen Namen Bleizucker und wird fabrikmäßig im Großen dargestellt. Man bedient sich hierzu 2 Methoden; entweder man setzt dünn gewalztes, granulirtes oder gebändertes Blei in möglichst flachen Gefäßen mit destillirtem Essig in Berührung, wo sich das Blei zuerst oxydirt und dann in dem Essig auflöst, oder man kocht Bleiglätte mit so viel destillirtem Essig, als zur Auflösung derselben erforderlich ist. In beiden Fällen bildet sich, da Bleioxyd im Überschuß sich der Essigsäure darbietet, basisches essigsaures Bleioxyd, welches dann durch Zusatz von so viel destillirtem Essig, daß die Flüssigkeit sauer reagirt (wozu $\frac{3}{4}$ so viel dest. Essig, als zur Auflösung des Oxyds erforderlich war, hinreichend seyn wird) in neutrales Salz umgeändert werden muß. Die Flüssigkeit wird nun bis zum Krystallisationspunkt verdunstet, dann schnell abgekühlt, damit das Bleisalz in kleinen nadelförmigen Krystallen anschießt, und dann das so krystallisirte Salz, nachdem es von der Lauge getrennt, auf Fließpapier gebracht und getrocknet. Erfolgt die Abkühlung der Lauge dagegen langsam, so krystallisirt der Bleizucker in großen 4seitigen Prismen, in welcher Form er aber im Handel verworfen wird. (?) Der käufliche Bleizucker enthält fast stets eingemengtes überbasisch-essigsaures oder kohlensaures Bleioxyd, löst sich daher nicht vollständig in W. auf. Zuweilen ist er auch mit essigsaurem Kupferoxyd verunreiniget, wenn die zu seiner Bereitung dienende Bleiglätte Kupferoxyd enthielt. Diese Verunreinigung ist zu entdecken, wenn man zu seiner Auflösung Ammoniakflüssigkeit im Überschuß setzt, wo eine blaue Färbung entsteht. Zum medizinischen Gebrauch muß der Bleizucker daher gereiniget werden, zu welchem Behuf er mit einer hinreichenden Menge

heißen destill. Wassers zu übergießen und mit so viel concentrirter Essigsäure zu versetzen ist, daß eine vollkommene Auflösung erfolgt. Ist die Auflösung kupferhaltig, so stelle man einige Stunden lang Bleidrehspäne hinein, an welchen sich das Kupfer, welches dem Blei hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff nachsteht, metallisch niederschlägt. Die noch mit etwas concentr. Essigsäure vermischte Flüssigkeit ist noch heiß zu filtriren und zur Krystallisation in eine Porcellanschale zu gießen. Die von den entstandenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit kann dann wiederholt mit Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure so oft abgedampft und zur Krystallisation gebracht werden, als noch farblose Krystalle daraus anschießen. Das Trocknen des Salzes muß an einem Orte geschehen, wo weder Kohlensäure noch ammoniakalische Dämpfe sich entwickeln oder anhäufen können, indem durch diese eine theilweise Zersetzung des Bleizuckers erfolgt. Die Papiere, worauf der Bleizucker getrocknet, oder welche mit einer Auflösung desselben getränkt, dann getrocknet worden sind, müssen sorgfältig vom Ofen entfernt gehalten bleiben, da sie äußerst leicht entzündlich sind, ja sogar beim Hinzukommen des schwächsten Funkens wie Zunder Feuer fangen. Die Krystalle des gereinigten Bleizuckers sind farblos, durchsichtig und glänzend, schmecken zuerst zuckersüß, nachher zusammenziehend, verwittern an trockner Luft, zerfallen im luftleeren Raume über Vitriolöl zu Pulver und lösen sich bei mittlerer Temperatur in 2 Theilen Wasser, so wie auch im Alkohol, auf. Löst sich das Salz nicht ganz im W., so hat es durch Einfluß der Luft mittelst der in derselben enthaltenen Kohlensäure eine theilweise Zersetzung erlitten. Durch öfteres Auflösen in destill. Essig und Verdampfen der Auflösung zum Krystallisationspunkt krystallisirt zuletzt der Bleizucker in dicken, festen, dem Kandiszucker ähnlichen Krystallen, welche Abänderung der Krystallform derselbe auch erleidet, wenn seine Auflösung vor dem Verdunsten lange Zeit ruhig stehen bleibt. Der Bleizucker kommt schon beim gelinden Erhitzen in seinem Krystallwasser in Fluß und gibt, wenn etwas davon in dieser Beschaffenheit mit einem Spatel weggeschleudert wird, gleich gußfertig gekochtem gewöhnlichen Zucker, eine dem Spinnengewebe ähnliche Materie, nach dem Wiedererstarren aber eine weiße, silberglänzende Masse. Bei stärkerer Erhitzung, unter Zutritt der Luft, verliert er zuerst sein Krystallwasser, nimmt dann, so wie im weiteren Verfolg der Operation die Säure entweicht, eine schmutzig gelbe Farbe an und verwandelt sich allmählig in gelbes Oxyd, das bei noch höherer Temperatur endlich zu Glas schmilzt. Bei abgehaltenem Luftzutritt erfolgt die Zersetzung vollständig unter Bildung derjenigen Produkte, welche die essigsauren Salze hierbei liefern. Der Rückstand in der Retorte, eine Art Pyrophor darstellend, und aus metallischem Blei mit Kohle innigst gemengt bestehend, entzündet sich bei Zutritt der Luft von selbst. Zuckerauflösung zersetzt durch anhaltendes Kochen den Bleizucker unter Ausscheidung eines braunen Präcipitats. Wird der Bleizucker mit Vitriol übergossen, so entbinden sich essigsaure Dämpfe; seine Auflösung trübt sich, wenn Schwefelsäure hineingetröpfelt wird. Kohlensaure Alkalien schlagen daraus kohlensaures Bleioxyd und Salzsäure, so wie Chlormetalle,

Hornblei, (Chlorblei) nieder. Neutrales weinsaures Kali und Bleizucker zersetzen sich gegenseitig durch doppelte Verwandtschaft. Das gebildete essigs. Kali enthält aber freie Essigs., weil sich auch hierbei hyperbasisches essigs. Bleioxyd bildet. Eisen und Zink, die eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, als das Blei, fällen dasselbe aus der Bleizuckerauflösung im metallischen Zustande. Der sogenannte Bleibaum ist eine solche Ausscheidung des Bleies; er entsteht, wenn man 2 Loth Bleizucker in 18 Unzen dest. W. auflöst, die Auflösung in ein weites ganz damit sich erfüllendes Gefäß gießt, dieses mit einem Korke verstopft, in welchem ein Zinknagel mit der Spitze so eingesteckt ist, daß der Kopf desselben bis in die Mitte des Glases reicht, und das Ganze 24 Stunden lang ruhig stehen läßt. Das Blei schlägt sich an dem Zinknopf als ein schwarzgraues lockeres Pulver nieder, das allmälig mit metallischem Glanze erscheint, dann sehr dünne zierliche Blätter bildet, die binnen der angegebenen Zeit einen schönen, aber umgekehrt erscheinenden Bleibaum darstellen. Die Bleizuckerauflösung, so wie alle Bleisalze, wird durch Schwefelwasserstoffsäure schwarzbraun getrübt und präcipitirt. Da sehr geringe Mengen eines Bleisalzes durch diese Säure angezeigt werden, so ist dieselbe als ein vorzügliches Reagens auf Bleiverbindungen geschätzt. Ein gleichfalls sehr sicheres Entdeckungsmittel des Bleyoxyds sind die Schwefelsäure und deren Salze im aufgelösten Zustande. Einige Tropfen Schwefelsäure, in eine Bleioxydauflösung getröpfelt, verursachen augenblicklich eine weiße Trübung und dergleichen Niederschlag. Alle auflöslichen Bleipräparate wirken innerlich als Gift. Gegenmittel sind Glaubersalz- oder Bittersalzauflösungen, wodurch die Bleiverbindungen in unauflösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden, das selbst in starken Dosen keine schädlichen Eigenschaften zeigt.

Der Bleizucker muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, schön krystallisirt und farblos seyn, sich vollständig in dest. W. auflösen und die Auflösung von Blutlaugensalz nicht bläulich (sonst Eisenoxyd) oder röthlich (Kupferoxyd), sondern weiß oder gelblichweiß, auch durch Schwefelsäure so vollkommen gefällt werden, daß die von dem durch letztere entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sich vollkommen in der Wärme verflüchtigt, ohne einen Rückstand zu lassen. Öfters soll der Bleizucker mit essigsaurem Kalk verfälscht im Handel vorkommen. Dieser ist zu erkennen, wenn man in die Bleizuckerauflösung einen Strom Schwefelwasserstoff leitet, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt worden, dann die Flüssigkeit filtrirt und mit kohlens. Kali vermischt. Entsteht hiebei ein Niederschlag (kohlensaurer Kalk), so ist jene Beimengung erwiesen. Das Schwefelwasserstoffgas darf aber nicht aus Schwefelalkalien oder Schwefelkalk, sondern muß aus Schwefeleisen entbunden werden, damit nicht durch mitentwickelte Kohlensäure, die jene Schwefelverbindungen gewöhnlich enthalten, der Kalk mit dem Blei niederfalle.

2.) Basisches essigsaures Bleioxyd. Dieses Salz entsteht, wenn man verdünnte Essigsäure oder Bleizuckerlösung mit Bleioxyd kocht oder Bleizuckerlösung mit dem Bleioxyd unter öfterm Umschütteln bei gewöhnlicher Tem-

peratur stehen läßt. Im letztern Fall bleibt jedoch ein Antheil Bleizucker unverändert neben dem entstandenen Salz zurück. Das basisch essigsaure Bleioxyd wird nur im flüssigen Zustande angewendet und jetzt gewöhnlich auf die Weise dargestellt, daß man 6 Th. Bleizucker mit 3 Th. feingepulverter Bleiglätte genau zusammenreibt, das Gemenge in einer kleinen Glasflasche mit 21 Th. dest. W. in Berührung setzt, und das Ganze unter oft wiederholtem Aufschütteln so lange stehen läßt, bis die rothe Farbe des Bodensatzes völlig verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und unter dem Namen Bleiessig (Acetum plumbicum, Liquor subacetatis plumbi) aufbewahrt.

Früher wurde der Bleiessig durch Kochen des rohen Essigs mit Bleiglätte oder Mennige, bis die Flüssigkeit Lakmus nicht mehr röthete, bereitet. Da indessen der rohe Essig viele fremdartige Stoffe enthält, z. B. Weinsteinsäure, Äpfelsäure ꝛc., die sich mit einem Theil des Bleioxyds zu schwer- oder unauflöslichen Verbindungen vereinigen, auch der Farb- und Extraktivstoff des Essigs dem Präparate eine sehr dunkle Farbe ertheilen, so wurde in den früheren Ausgaben der Pr. Pharmac. die Anwendung des dest. Essigs vorgeschrieben, um ein ungefärbtes reines Präparat darzustellen. Da nun aber sowohl der rohe als dest. Essig von sehr verschiedener Stärke vorkommt, so mußte auch die Stärke des Bleiessigs verschieden ausfallen, und es gab hier nur das einzige von Dörffurt angegebene Mittel, den Bleiessig von einem stets gleichen sp. G. darzustellen, indem man die gesättigte basisch essigs. Bleiauflösung bis auf 1,240 verdunstete. Wenn man jedoch statt des gefärbten rohen Weinessigs einen ungefärbten Branntwein- oder Zuckeressig zur Auflösung des Bleioxyds anwendet und die Flüssigkeit zu dem angegebenen sp. G. verdunstet, so ist auch der erhaltene Bleiessig ebenfalls fast farblos und dem nach der neuen Pharm. aus Bleizucker und Bleiglätte bereiteten ganz gleich. Die Bleiglätte enthält stets Kohlensäure, die sie aus der Luft angezogen hat, wird diese durch gelindes Glühen vorher entfernt, so erfolgt die Auflösung vollständiger. Der Kupfergehalt, der aus der Glätte in den Bleiessig übergeht, läßt sich entfernen durch Hineinstellen von Bleiplatten, an welchen sich das Kupfer metallisch niederschlägt. Statt der Bleiglätte hat man sich auch der Mennige zur Bereitung des Bleiessigs bedient, die aber als solche in der Wärme unauflöslich ist und nur dadurch auflöslich wird, daß sie in gelbes auflösliches Oxyd und in braunes unauflösliches Superoxyd zerfällt, daher auch eine größere Menge angewandt werden mußte, von welcher der unaufgelöste Rückstand dann größtentheils aus dem erwähnten braunen Superoxyd bestand.

Von dem Bleiessig unterschied man früher das Bleiextract (Extractum Saturni) als eine mehr concentrirte Auflösung des basisch essigs. Bleioxyds, indem man den Bleiessig noch so lange verdunstete, bis derselbe zu einem sp. G. von 1,500 gebracht war, oder, was dasselbe ist, bis ein Glas, welches 1 Loth Wasser fassen würde, 1½ Loth dieser Flüssigkeit aufnahm.

Das Bleioxyd hat eine große Neigung, mit der Essigsäure ein basisches auflösliches Salz zu bilden. Wird daher das neutrale Salz mit Bleioxyd in

Berührung gesetzt, so nimmt es von diesem noch so viel auf, um zum basischen Salz zu werden, welches von einer bestimmten Zusammensetzung ist.

Der Bleiessig ist eine farblose Flüssigkeit von sehr süßem zusammenziehenden Geschmack; sein spec. Gew. ist 1,240. Er röthet Curcumäpapier und färbt den Veilchensaft grün. Durch gasförmige und in Wasser aufgelöste Kohlensäure wird er theilweise zersetzt; es fällt basisch kohlensaures Bleioxyd (Bleiweiß) zu Boden, und in der Flüssigkeit befindet sich neutrales essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) aufgelöst. Deshalb muß der Bleiessig, gegen Zutritt der Luft geschützt, aufbewahrt werden. Übrigens erleidet er von allen denjenigen Salzen, die den Bleizucker zerlegen, ebenfalls eine Zersetzung, weshalb auch gemeines Brunnenwasser, in welchem immer einige Salze aufgelöst sind, von ihm mehr oder weniger getrübt wird. Eine Mischung aus 1 Th. Bleiessig und 24 Th. Wasser führt den Namen Goulards Wasser (Aqua vegeto-mineral. Goul.) Es ist weißlich trübe und läßt auch einen weißen Bodensatz fallen. Wird dieses als äußerliches Heilmittel dienende Präparat mit destill. Wasser bereitet, so ist es ganz hell oder doch nur schwach opalescirend, und nur, wenn das destillirte Wasser Kohlensäure aufgelöst enthält, entsteht alsbald eine weißliche Trübung und dergleichen Niederschlag. Der Bleiessig ist ein so empfindliches Reagens auf Kohlensäure, daß er dieselbe noch anzeigt, wenn das Wasser nur $\frac{1}{10000}$ enthält. Viele Pflanzenauszüge, Opiumtinktur, Quitten- und andere Schleime zersetzen den Bleiessig, indem jene Substanzen mit dem Bleioxyd flockige harzige Mischungen bilden.

Der Bleiessig kann mit Kupferoxyd verunreinigt vorkommen, wenn die Bleiglätte kupferhaltig war, und das Kupfer nicht durch Bleispäne ausgefällt wurde. Es wird entdeckt, wenn man Ätzammoniakflüssigkeit im Überschuß hinzugießt, und die über dem ausgeschiedenen Präcipitat stehende Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt. Hat sich durch Luftzutritt aus dem Bleiessig Bleioxyd ausgeschieden, so röthet derselbe Lakmuspapier. Das basisch essigsaure Bleioxyd krystallisirt aus seiner sehr concentrirten Auflösung in weißen, durchsichtigen Blättern.

Leichter läßt es sich in fester Form darstellen, wenn die bis zum Krystallisationspunkt abgedampfte essigsaure Bleiauflösung mit ihrem 4fachen Volumen Alkohol vermischt wird, wo es als ein weißes Pulver zu Boden fällt. Es besteht aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Essigsäure.

Zincum aceticum. (Acetas Zincicus.) Essigsaures Zinkoxyd.

Das metallische Zink wird mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Wasserstoffgas von der Essigsäure aufgelöst. Das essigsaure Zinkoxyd kann nach 2 Methoden dargestellt werden.

a.) Man trage fein zertheiltes metallisches Zink in kleinen Antheilen nach und nach in concentrirten Essig ein, bis die letzt eingetragenen Antheile, selbst bei Anwendung gelinder Wärme, ungelöst liegen bleiben. Die hell ab-

gegossene Auflösung verdunste man hierauf in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkt und lasse dieselbe erkalten. Das essigsaure Zinksalz krystallisirt in 6seitigen Tafeln; sämmtliche Krystalle werden auf ein Filter gebracht und in gelinder Wärme getrocknet. Da indessen chemisch reines Zink wohl selten zu Gebot stehen dürfte und das in Handel gebrachte Zink stets mit andern Metallen verunreinigt vorkommt, so muß die essigsaure Zinkauflösung, ehe sie zur Krystallisation zu bringen ist, auf die bei Zinc. sulph. angegebene Weise gereinigt werden.

b.) Durch doppelte Wahlverwandtschaft kann das essigsaure Zinkoxyd mittelst essigsauren Bleioxyds und schwefelsauren Zinkoxyds dargestellt werden, indem man in eine Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds so lange Bleizuckerauflösung eingießt, als ein Niederschlag entsteht. Die über letzterem stehende Flüssigkeit, welche nun essigsaures Zinkoxyd aufgelöst enthält, ist von dem Niederschlag hell abzufiltriren, mit reiner Essigsäure anzusäuren und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von jeder Spur Blei zu befreien, welches sich als schwarzes Schwefelblei ausscheidet, während bei vorwaltender Essigsäure das Zinksalz von dem Schwefelwasserstoff keine Zersetzung erleidet. Die Flüssigkeit wird hierauf von dem Schwefelblei abfiltrirt und daraus durch gelindes Verdunsten das Zinksalz in Krystallen dargestellt. Auch durch metallisches Zink läßt sich der Bleizucker zerlegen und essigsaures Zink gewinnen, wenn man 1 Theil Bleizucker in 14 Theilen Wasser auflöst und so lange mit Zink in Berührung stellt, bis Schwefelwasserstoff keinen gefärbten, sondern nur einen reinen, weißen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbringt. Bei der Bereitung des essigsauren Zinkoxyds mittelst Bleizuckers sind jedoch die Bemerkungen von Wackenroder (Annal. der Pharm. X. S. 49—85) zu berücksichtigen, nach denen der Schwefelwasserstoff nur das an Essigs. gebundene Bleioxyd aus der stark mit Essigs. gesäuerten Flüssigkeit niederschlägt, aber nicht das an Schwefels. gebundene. Man ist aber nicht wohl sicher, daß sich nicht Schwefels. entweder schon im Bleizucker befindet oder durch das Wasser oder auf andere Weise bei Darstellung des Zinksalzes in die Flüssigkeit gelangt, wodurch dann eine Verunreinigung mit Blei herbeigeführt werden kann.

Das essigsaure Zinksalz hat seidenartigen Glanz und talkartiges Ansehen, bleibt an der Luft trocken und verliert nur bei langer Aufbewahrung etwas von seiner Säure. In W. ist es leicht auflöslich, und wird im Feuer unter Verflüchtigung eines Theils Oxyds zersetzt. Auf Kohlen brennt es mit blauer Flamme, gelbes Oxyd zurücklassend. Es besteht aus gleichen Atomen Säure und Oxyd.

Acidum benzoicum. Flores benzoës. Benzoesäure. Benzoeblumen.

Diese Säure findet sich am reichlichsten im Benzoeharze, dann auch in vielen andern Pflanzenstoffen, z. B. in der Vanille, peruv. Balsam, Zimmt,

Meliloten ꝛc.; sie bildet sich ferner durch Einwirkung der Luft auf einige ätherische Öle, namentlich auf das Bittermandelöl, und ist ferner auch ein Produkt der trocknen Destillation der Fett- und Talgarten. Dumas und Pelicot (Annal. d. Chim. Nr. 34. 352) halten jedoch die aus Fett geschiedene Säure für eine von der Benzoes. verschiedene Säure. Die aus Pferdurin dargestellte Säure, die lange Zeit für Benzoesäure gehalten wurde, erkannte Liebig ebenfalls für eine eigne Säure, die sich aber durch Sublimation theilweise in Benzoesäure verwandelt. Sie scheint eine Verbindung von Benzoes. mit einer thierischen Substanz zu seyn, und wird mit dem Namen Hippursäure bezeichnet.

Die Darstellung der Benzoesäure geschieht aus dem Benzoeharze; es sind hierzu mehrere Methoden anwendbar.

1.) Durch Sublimation. Gepulvertes Benzoeharz wird in ein irdenes Geschirr oder in einen flachen Tiegel von Steingut geschüttet, dasselbe mit einer spitzigen Tute von weißem Fließpapier bedeckt und über letztere noch eine 2te von Schreibpapier gesetzt. Beide Tuten werden um den Rand des Tiegels gelegt und mit Bindfaden befestigt. Der Boden des Geschirrs ist nun mäßig zu erwärmen, wobei die Benzoe bald schmilzt und unter Verbreitung eines wohlriechenden stechenden Dampfes dessen Einathmen, da er Husten erregt, man jedoch möglichst vermeiden muß, sich die Benzoesäure in den Tuten als schöne silberweiße glänzende Nadeln sublimirt. Von Zeit zu Zeit müssen die Tuten durch andere ersetzt und die Blumen mit einem Federbart herausgestrichen werden. Zuletzt erscheinen die Krystalle bei verstärktem Feuer gelblich, wo die Arbeit beendiget ist. Es läßt sich jedoch durch dieses Verfahren nicht alle Benzoesäure aus dem Benzoeharze ausscheiden, und das rückständige Harz hält noch einen Antheil derselben zurück.

2.) Man übergieße 1 Th. gepulverte Benzoe in einem gläsernen Kolben mit 4 Th. Alkohol und digerire das Gemenge so lange, bis das Harz gelöst ist. Die Auflösung wird noch heiß filtrirt, mit 12 Th. Wasser versetzt, durch anhaltendes Rühren das Ganze zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge vereiniget und hierauf aus einem Kolben mit angefügtem Helm oder auch aus einer Destillirblase der Alkohol davon abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit, noch heiß filtrirt, gibt beim Erkalten krystallisirte Benzoesäure, die man auf einem Filter sammelt und in gelinder Wärme trocknet. Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten und nachherigen Erkalten derselben noch etwas Benzoesäure in Krystallen aus.

3.) Man vermenge 10 Theile gepulverte Benzoe mit 1 Theil kohlensauren Kalis und koche das Gemenge mit 64 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren. Sobald das Harz schmilzt und zusammenbackt, wodurch die Einwirkung der Flüssigkeit auf das Innere des Harzkuchens verhindert wird, muß man es erkalten lassen, herausnehmen, von neuem pulvern, wieder mit der Lauge kochen, und dieses Verfahren noch 2 bis 3mal wiederholen, damit alle Säure vollkommen aus dem Harze ausgezogen werde. Die Lauge wird alsdann von dem rückständigen Harze abfiltrirt und nach dem

Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, als ein weißer Niederschlag, welcher Benzoesäure ist, erscheint, derselbe dann mit kaltem Wasser ausgesüßt und zwischen Fließpapier getrocknet.

4.) Man vermenge 24 Unzen gepulverte Benzoe mit 9 Unzen zerriebenen kohlensauren Natrums und rühre das Gemenge in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem Brei an. Die breiartige Masse wird hierauf 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdunstenden Wassers digerirt, dann mit 18 Pfund W. verdünnt, in einem zinnernen Kessel so lange gekocht, bis ohngefähr noch 12 Theile Flüssigkeit übrig sind. Die Flüssigkeit, welche benzoesaures Natrum und überschüssiges, mit Benzoeharz verbundenes kohlensaures Natrum aufgelöst enthält, trenne man von dem unaufgelöst gebliebenen Harze durch Decantiren und füge derselben so viel verdünnte Schwefelsäure nach und nach unter beständigem Umrühren hinzu, bis das überschüssige kohlensaure Natrum beinahe gesättiget ist, wodurch die in diesem aufgelöst gewesenen Harztheile ausgeschieden werden. Man trenne die Flüssigkeit von dem Harz durch ein Filter, verdunste sie bis auf 6 Pfund und setze zu derselben, während sie noch heiß ist, aufs neue so viel verdünnte Schwefelsäure, daß die Menge der im Ganzen verbrauchten, aus 1 Th. Vitriolöl und 5 Th. Wasser bestehenden Säure 24 Unzen betrage. Während jetzt die Flüssigkeit erkaltet, scheidet sich die Benzoesäure in Krystallen aus, nach deren Hinwegnahme man die Lauge wieder einengt, wo nochmals Säure beim Erkalten der Flüssigkeit anschießt, bis endlich zuletzt Glaubersalz erscheint, das aber durch seine von der Benzoesäure völlig verschiedene Form leicht erkannt werden kann. Sämmtliche erhaltene krystallisirte Säure wird mit wenig kaltem Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit und auf Fließpapier getrocknet. Statt der kohlensauren Alkalien läßt sich auch die Benzoesäure durch Ätzammoniak und Ätzkalkerde aus der Benzoe ausziehen; bei Anwendung der letzteren, wo auf 5 Theile Benzoe, 1 Th. Kalk und 10—12 Theile W. anzuwenden ist, muß man sich aber der Salzsäure zur Zerlegung der benzoesauren Kalkerde bedienen, um eine Verunreinigung mit Gyps zu vermeiden. Durch Auskochen des Benzoeharzes mit Wasser allein wird nur wenig Säure erhalten, da die Säure zu innig mit dem Harze verbunden und im Wasser schwerauflöslich ist.

5.) Ein Pfund pulverisirtes Benzoeharz reibe man langsam mit einer Lösung von 1½ Unzen kohlens. Kali in 3 Pfund W. zusammen und lasse das Gemenge unter öfterem Umschütteln in einer Flasche circa 8 Wochen lang stehen. Beim Öffnen des Stöpsels wird etwas Kohlensäure entweichen, die meiste aber bleibt in der kalten Flüssigkeit gelöst oder verbindet sich mit einem Antheil Kali zu doppeltkohlensaurem Kali. Nach dieser Zeit filtrire man das Gemenge, wasche mit kaltem W. aus und behandle die Flüssigkeit mit verdünnter Vitriolsäure, wodurch man eine ganz schöne und reine schneeweiße Benzoesäure erhält. Der Rückstand auf dem Filter hat den Benzoegeruch noch in hohem Grade und kann als Parfüm benutzt werden. Diese Methode hat

den Vorzug, daß das Zusammenfließen des Harzes nicht statt finden kann und die Säure keiner weitern Reinigung bedarf. (Buchn. Repert. I. p. 243.)

Die Darstellung der Benzoesäure durch Sublimation aus dem Benzoeharze gründet sich auf die Flüchtigkeit derselben in der Wärme. Da sich gleichzeitig auch etwas flüchtiges Öl aus der Benzoe entbindet, so ist sie mit einem geringen Antheil desselben verbunden, von dem sie auch den Geruch nach Benzoe besitzt. Wenn in dem Kolben, in welchem man Benzoesäure sublimiren will, einige Tropfen Alkohol oder eine Spur Alkoholdampf vorhanden sind, so legt sich die Säure nicht als krystallinischer Sublimat an den Wänden an, sondern fließt gleichsam wie Ölstreifen von der Wölbung des Kolbens zurück und erstarrt am Boden des Gefäßes zu krystallinischen Wärzchen. (Buchner in s. Repert. XXXIII. S. 426.) Der Alkohol löst das Benzoeharz bis auf die zufällig dabei befindlichen Verunreinigungen fast ganz auf; Wasser scheidet aus der Auflösung das Harz aus; die Säure bleibt aber, nachdem der Alkohol durch Destillation abgeschieden, in dem heißen Wasser gelöst und krystallisirt aus der heiß filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten. Wird das Benzoeharz mit der Auflösung eines kohlensauren Alkalis oder mit Ätzkalkerde und Wasser in der Wärme behandelt, so tritt alle Benzoesäure an das Alkali oder an die Kalkerde und bildet ein leichtauflösliches Salz, welches auf Zusatz einer stärkeren Säure wieder zersetzt wird. Geschieht der Zusatz der Schwefelsäure, nachdem die Salzlauge schon erkaltet ist, so fällt die Benzoes. in Pulverform zu Boden; sie scheidet sich aber in Krystallen aus, wenn die Flüssigkeit erst nach dem Zusatz der Schwefelsäure erkaltet ist. Damit bei Anwendung des kohlensauren Kalis zur Ausziehung der Benzoesäure diese nach ihrer Fällung durch Schwefels. nicht mit schwefels. Kali verunreiniget bleibt, welches wegen seiner Schwerauflöslichkeit nicht gut sich durch kaltes Wasser entfernen läßt, so setze man noch ein Verhältniß Schwefels. mehr hinzu, als zur Zerlegung des benzoes. Kalis erforderlich ist, damit das leicht auflösliche 2fach schwefels. Kali entstehe, das der Benzoesäure sehr leicht schon durch kaltes Wasser entzogen werden kann. Das Zusammenfließen des Harzes wird verhindert, wenn man überschüssiges kohlens. Natrum anwendet und das Gemenge zuerst in Breiform eine Zeitlang digerirt, bevor es zum Kochen erhitzt wird. Das im Ueberschuß vorhandene Natrum bildet mit dem Harz eine eigne Verbindung — eine Art Benzoeseife — die mit in die Auflösung übergeht und vor Ausscheidung der Benzoesäure durch so viel Schwefelsäure, als zur Sättigung dieses Antheils Raum erforderlich ist, zersetzt werden muß. Zum pharmaceutischen Gebrauch ist die nach den beschriebenen Verfahrungsarten dargestellte Benzoesäure in der Regel rein genug; hat sie aber von anhängendem Öl oder Harztheilen eine gelbe Farbe, so muß sie vor ihrer Anwendung gereiniget werden. Man löst sie nochmals in kochendem Wasser auf, filtrirt die Auflösung durch weißen Filz (der sich hierzu besser als Fließpapier eignet) und läßt erkalten, wo die Säure in weißen Krystallen anschießt; oder man digerirt die gefärbte Benzoes. mit verdünnter Salpeters., welche die färbenden Theile zerstört, destillirt die Salpetersäure davon ab und löst die rückständige Benzoes. im heißen W. Sehr

leicht ist sie auch durch Sublimation von anhängenden Verunreinigungen zu befreien. Man bringt sie in einen gläsernen Kolben, stellt denselben etwas schief in eine kleine Kapelle, damit die sich sublimirende Säure nicht auf den Boden zurückfalle, und verschließt die Mündung des Kolbens lose mit Papier. Bei sehr geringer Wärme erfolgt die Sublimation der Säure, und schon mit 3—4 kleinen Kohlen lassen sich bedeutende Mengen sublimiren. Sobald der obere Theil des Kolbens mit einem Schnee von glänzenden Krystallblättchen oder Nadeln erfüllt ist, entfernt man den Kolben vom Feuer, nimmt das Sublimat heraus und erhitzt dann die auf dem Boden erstarrte Masse von neuem, was man so oft und so lange wiederholt, bis endlich kein Sublimat mehr erscheint. Ein Zusatz von ⅛ ausgeglühten Kohlenpulvers zur Säure vor der Sublimation gewährt den Vortheil, daß die öligen Theile durch die Kohle mehr fixirt bleiben. Buchner (Repertorium der Pharmacie 15. B. S. 438) bemerkte bei der Sublimation der Benzoes. auf einem sehr heißen Stubenofen eine starke Phosphorescenz derselben. Rigini löst die unreine Benzoes. in der 4—5fachen Menge mit 6 Theilen W. verdünnten Schwefelsäure unter Zusatz von etwas ganz reiner Thierkohle kochend auf, filtrirt noch heiß, wo nach dem Erkalten des Filtrats die Benzoesäure krystallisirt. Die Krystalle werden auf einem Filter mit Wasser abgewaschen und im Schatten getrocknet. In der Schwefelsäure bleibt das Harz und Öl aufgelöst zurück. Erscheint die Säure noch nicht völlig geruchlos, so muß die Operation noch wiederholt werden.

Die Benzoesäure erscheint entweder als ein weißes fast krystallinisches Pulver, oder in weißen, etwas biegsamen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättchen, welche in der Luft beständig sind. Ihr Geschmack ist schwach sauer oder vielmehr stechend süßlicht, im Halse ein scharfes brennendes Nachgefühl erregend, ihr Geruch vanillenartig, vorzüglich beim Erwärmen. Dieser Geruch kommt aber der Säure eigentlich nicht zu, sondern rührt von noch anhängenden Öltheilen her, tritt daher auch bei der sublimirten Säure deutlicher hervor, als bei der auf nassem Wege bereiteten. Wird die Benzoesäure öfter in Alkohol aufgelöst und mit Wasser daraus gefällt, so bleiben die Öltheilchen in der Flüssigkeit gelöst, und die Säure ist dann geruchlos. Beim gelinden Erwärmen schmilzt dieselbe wie Fett, erkaltet stellt sie eine strahlige Masse dar, stärker erhitzt sublimirt sie sich in verschlossenen Gefäßen unzersetzt; wird sie aber in einem silbernen Löffel bei Zutritt der Luft erhitzt, so verflüchtiget sie sich mit einem weißen, Husten und Niesen erregenden Dampf, der sich leicht entzündet und ohne bemerkbaren Rückstand verbrennt. Sie wird von 200 Theilen kalten und von 30 Theilen warmen Wassers aufgelöst; läßt man die gesättigte Auflösung erkalten, so gesteht sie, indem $\frac{13}{20}$ der Säure ausscheiden, zu einer aus dünnen Nadeln bestehenden Masse, aus welcher man die übrige Auflösung herauspressen kann. Die Auflösung der Benzoesäure röthet Lakmus, kaum aber den Veilchensaft. Alkohol löst die Benzoesäure leicht und vollkommen auf; die Auflösung brennt angezündet mit hellrother rauchender, zuletzt funkensprühender Flamme. Schwefel- und Salpetersäure

löst sie ohne Veränderung auf, Wasser scheidet sie daraus unverändert ab. Sie ist auch in Äther, so wie in ätherischen Ölen auflöslich, läßt sich auch mit Fett zusammenschmelzen. Im aufgelösten Zustande ist die Benzoesäure noch weit flüchtiger, als im trocknen; daher beim Verdampfen ihrer Auflösung eine bedeutende Menge Säure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wird. Mit Sand vermengt und in einer Retorte erhitzt, zersetzt sie sich fast ganz unter Entwicklung von vielem brennbaren Gas. Auf schmelzenden Salpeter geworfen, verpufft sie rasch und entzündet sich auf einem glühenden Eisen. Ihre Verwandtschaft zu den Basen ist nur schwach; die benzoesauren Salze fällen die Eisenoxydsalze als unauflösliches benzoesaures Eisenoxyd. Eine Auflösung des benzoes. Ammoniaks, die $\frac{1}{32000}$ des Salzes enthält, wird nach Buchner jun. (Versuche über das Verhalten der Auflösungen chemischer Stoffe zu Reagentien S. 27) noch durch eine Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls weißflockig niedergeschlagen.

Die wasserfreie Benzoesäure ist nach Liebig und Wöhler (Annal. d. Ph. III. 209) als das Oxyd eines eigenthümlichen Radikals anzusehen, das hinsichtlich seines Verhaltens zu den chemisch-einfachen Stoffen mit dem Cyan sich ganz übereinstimmend zeigt, aber aus 3 Elementen zusammengesetzt ist. Dieser Körper hat den Namen Benzoyl erhalten; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, ihn für sich darzustellen; man kennt daher das Benzoyl nur in seinen Verbindungen mit andern Körpern. Das Benzoyl besteht aus 14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff. Tritt noch 1 At. Sauerstoff an das Benzoyl, so entsteht die wasserfreie Benzoesäure, die in 100 Theilen 74,378 Kohlenstoff, 4,567 Wasserstoff, 21,055 Sauerstoff besteht. Die krystallisirte Benzoesäure enthält noch 1 At. Wasser, besteht daher aus 14 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, 4 At. Sauerstoff. Verbindet sich das Benzoyl mit 2 At. Wasserstoff, so entsteht der Benzoylwasserstoff, der das von der Blausäure befreite gelbe, schwere Bittermandelöl darstellt. Das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) oxydirt sich an der Luft, 2 At. Sauerstoff daraus aufnehmend, zur krystallisirten Benzoesäure, so daß also 1 At. des aufgenommenen Sauerstoffs sich mit 2 At. Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Das Benzoyl kann sich auch mit Chlor, Brom, Schwefel, Jod und Cyan verbinden. Letztere Verbindung findet sich auch fertig gebildet in dem Bittermandelwasser.

Die reine Benzoesäure zeichnet sich aus durch ihre weiße Farbe, leichte Auflöslichkeit in Alkohol, gänzliche Verflüchtigung in der Hitze und daß sie ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennt. Die aus dem Pferdurin geschiedene Säure (Hippursäure) hinterläßt in der Hitze eine bedeutende Menge einer porösen Kohle und gibt unter Entwicklung des Geruchs nach Blausäure ein krystallinisches aus Benzoesäure, die mit etwas Ammoniak verbunden ist, bestehendes Sublimat, aus welchem sich mittelst verdünnter Salzsäure das Ammoniak entfernen läßt. Die in den Fabriken aus Pferdurin gewonnene Säure wird aber, bevor sie in den Handel kommt, mit Zusatz von etwas Benzoeharz, um ihr den eigenthümlichen Benzoegeruch mitzutheilen, sublimirt,

wodurch ihr widerlicher Geruch nach Pferdeschweiß verlarvt wird. Besitzt die Benzoesäure eine gelbe oder gelbbräunliche Farbe, so enthält sie noch harzige Theile. Eine Verunreinigung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze wird erkannt, wenn in der mit der 20fachen Menge Wasser gemachten Auflösung der Benzoesäure auf Zusatz von Barytsalpeterlösung ein Niederschlag entsteht, der in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist. Wird die Auflösung der Benzoesäure mit Kali oder Ammoniak gesättigt und es entsteht dann in der neutralen Lauge auf Zusatz von Cyaneisenkalium eine blaue Färbung oder ein dergleichen Niederschlag, so enthielt die Säure Eisenoxyd. Andere metallische Beimischungen werden in dieser Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff angezeigt. Wurzer fand auch die Benzoesäure mit einer Art gröblich gepulverten Fasergypses von seidenartig perlmutterartigen Glanz verfälscht; eine Verfälschung, die aber leicht durch Auflösen in Alkohol und Verflüchtigen der Säure erkannt wird, wo diese Beimengung im Rückstande bleibt.

Mitscherlich (Pogg. Ann. XXIX. S. 231 XXXI. S. 283) betrachtet die Benzoesäure als eine Verbindung von Benzin (einer eigenthümlichen, von ihm entdeckten Substanz) und Kohlensäure, diese Annahme darauf gründend, daß wenn man nemlich 1 Th. Benzoes. mit 3 Th. gebrannten und gelöschten Kalk destillirt, zuerst Wasser und zuletzt eine farblose, ölartige Flüssigkeit übergeht, die auf dem W. schwimmt und das Benzin darstellt, während kohlensaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt. Das Benzin besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch, krystallisirt in der Kälte und besteht aus 3 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff; mit mehreren einfachen und zusammengesetzten Körpern, z. B. mit Kohlenst., Stickst., Chlor, Salpeters. Schwefelsäure u. s. w. geht es verschiedene eigenthümliche Verbindungen ein.

Acidum boracicum. Sal sedativum Hombergi. Borarsäure. Sedativsalz.

Die Borarsäure ist im Borax an Natrum gebunden enthalten, findet sich auch im freien Zustande in verschiedenen heißen Quellen Italiens und macht einen Bestandtheil verschiedener Mineralien aus, als z. B. des Boracits, des Deutoliths rc. Die vulkanisch (aus Toskana) kommende Borarsäure ist jetzt so wohlfeil durch den Handel zu beziehen (das Pfund kommt selbst aus der 2 und 3ten Hand bezogen nur auf 36 kr.), daß man kaum nöthig hat, diese Säure durch Zerlegung des Borars zu bereiten, indem sich die vulkanische Säure durchs Umkrystallisiren leicht reinigen läßt.

Um sie aus dem Borar darzustellen, werden 4 Theile Borar in 9 Th. Wasser aufgelöst und so lange Vitriolöl zugetröpfelt, bis die Mischung merklich sauer schmeckt, wozu etwa zwei Unzen erforderlich sind. Nachdem alles durcheinander gerührt worden ist, wird die Mischung in einem Glas oder Porzellangefäß an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Die Borarsäure scheidet sich in weißen biegsamen glänzenden Schuppen aus, die

durch ein Filtrum abzusondern sind, worauf die übrige Lauge noch so lange abzudampfen ist, als sich noch etwas von der Säure ausscheidet. Beim weiteren Verdunsten der Lauge schießt zuletzt Glaubersalz an. Die Borarsäure löse man, um sie von der anhängenden Vitriolsäure und Glaubersalz zu befreien, in 5 Theilen kochendem W. auf und lasse sie nochmals krystallisiren.

Der Borax besteht aus Borarsäure und Natrum; kommt die Auflösung desselben mit Schwefels. in Berührung, so verbindet sich diese mit dem Natrum zu Glaubersalz und die Borarsäure wird frei, welche nun aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt, während das leichtlösliche Glaubersalz aufgelöst bleibt und erst zuletzt, wenn alle Borarsäure beinahe ausgeschieden ist, in großen Krystallen anschießt.

Die Borarsäure besitzt einen kaum merklich sauren, mehr bitterlich kühlenden, zuletzt süßlichen Geschmack, fühlt sich gleichsam fettartig an, ist geruchlos, entwickelt aber, wenn Schwefelsäure auf sie gegossen wird, einen vorübergehenden Moschusgeruch (Stoer de sale sedat. Homberg. Tubig 1778). Sie ist in 20 Th. kalten und in 3 Theilen kochenden Wassers auflöslich; die Auflösung röthet Lakmus und Veilchensaft. Papier, welches in die heiße gesättigte Auflösung getaucht und dann wieder getrocknet worden ist, brennt mit einer grünen Flamme. In Alkohol ist sie leicht löslich; diese Auflösung reagirt alkalisch, d. h. sie bräunt Curcumäpapier und brennt mit schön grüner Farbe. Sie ist völlig feuerbeständig; im feuchten Zustande aber der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, wird sie von den Wasserdämpfen mechanisch mit in die Höhe gerissen; auf diese Weise entdeckte sie zuerst Homberg, als er eine Mischung aus Borax, gebranntem Eisenvitriol und Wasser in einem mit Helm versehenen Kolben im Sandbade der Sublimationshitze aussetzte, wo sie als ein lockerer Körper sublimirte. Nach dieser Bereitungsart führte sie sonst den Namen flüchtiges narkotisches Vitriolsalz (Sal volatile vitrioli narcoticum). Wird ihre Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so verflüchtiget sich mit den Wasserdämpfen ebenfalls eine große Menge Säure; so wie aber alles Wasser verdunstet ist, bleibt sie völlig feuerbeständig zurück. Im krystallisirten Zustande enthält sie 6 At. Wasser, wovon die eine Hälfte als Krystallwasser, die andere Hälfte aber als Hydratwasser anzusehen ist; ersteres entweicht nemlich schon in gelinder Hitze, wobei die Säure verwittert; letzteres aber läßt sie erst in der Glühhitze unter starkem Aufschäumen fahren. Die wasserfreie Säure schmilzt in einem silbernen Löffel mit grünem, hin und wieder ausfahrendem Lichte, zu einer hellen, durchsichtigen, glasähnlichen Masse, im Tiegel aber zu einer milchweißen Substanz. An der Luft liegend, wird die verglaste Borarsäure, Wasser aus derselben anziehend, undurchsichtig, indem sie sich mit einem weißen Staube bedeckt. Sie löst sich auch in der Wärme in Ölen, vorzüglich im Steinöl, und schmilzt mit Ruß zu einer schwarzen, dem Erdharze ähnlichen Masse zusammen, die in Wasser löslich ist, aber nur schwierig verbrennt. Da die Borarsäure im wasserfreien Zustande so äußerst feuerbeständig ist, so

treibt sie die meisten anderen Säuren, die sich in der Hitze verflüchtigen, aus ihren Salzen in starker Glühhitze aus, obwohl sie nur geringe Verwandtschaft zu den Salzbasen besitzt. Mit der Schwefelsäure scheint sich die Borarsäure chemisch verbinden zu können, wenn bei ihrer Ausscheidung ein Überschuß von Schwefelsäure vorhanden ist. In diesem Falle besitzt sie einen scharfsauren Geschmack und muß zur Entfernung der Schwefels. in einem Tiegel geglüht, dann wieder in Wasser aufgelöst und krystallisirt werden. Die Borarsäure besteht aus gleichen Atomen Boron und Sauerstoff. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, die gleich der Säure selbst in der Hitze zu einem durchsichtigen Glase schmelzen und sich im Flusse mit verschiedenen Metalloxyden zu eigenthümlich gefärbten Gläsern verbinden. Die Salze mit alkalischer Basis reagiren alkalisch, aber schwächer als die kohlensauren Salze. Die reine Borarsäure löst sich ohne Rückstand in Alkohol auf; die wäßrige Auflösung darf durch Barytsalze nicht getrübt werden.

Das Boron, die Grundlage der Borarsäure, ist eine einfache Substanz, von dunkel olivengrüner Farbe, schwerer als Vitriolöl, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist ein Nichtleiter der Electrizität. In Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft verbrennt es bei höherer Temperatur zu wasserfreier Borarsäure. Das Boron läßt sich darstellen, wenn gepulverte verglaste Borarsäure mit gleichviel zerschnittenem Kalium in einem Flintenlauf erhitzt wird, welcher mit einer pneumatischen Röhre versehen ist, die in Quecksilber taucht. Das Kalium entzieht der Borarsäure den Sauerstoff, verwandelt sich in Kali und das Boron bleibt zurück, wenn die geglühte Masse mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wird.

Natrum boracicum. Boras natricus. Borax.
Borarsaures Natrum. Borax.

Der Borax ist ein natürliches Product, welches aus Persien, Tibet, China, Japan zu uns kommt. Er findet sich daselbst auf dem Boden mehrerer Seen, welche in der wärmeren Jahreszeit austrocknen; zum Theil wird er auch aus der Erde gegraben. Der rohe Borax führt im Handel den Namen Tinkal und erscheint in mehr oder weniger großen Krystallen, welche undurchsichtig sind, eine graugrünliche Farbe haben, sich fett anfühlen lassen und mit mancherlei fremdartigen, schleimigen, fettigen Theilen vermengt sind; zum Theil wird er auch in großen, weißen oder weißgrauen Klumpen aus China, welche weniger fett riechen und mit weißem Staube bedeckt sind, nach Europa gebracht. Der Borax wird in eigenen Anstalten durch Behandlung seiner Auflösung mit wenig Kalk und Chlorcalcium, wodurch die fettige Substanz in unlösliche Kalkseife verwandelt wird, oder indem man den färbenden fetten Stoff durch Schmelzen des Borax zerstört, gereiniget und durch nachheriges Verdampfen und langsames Abkühlen der filtrirten Auflösung in krystallinischer Form dargestellt. Der gereinigte Borax führt den Namen venetianischer Borax, indem früher das Raffiniren desselben nur in Venedig

veranstaltet wurde. Ein bedeutender Theil Borax wird jetzt in französischen Fabriken durch Sättigung der aus Italien eingeführten Boraxsäure mit Natrum dargestellt.

Der gereinigte Borax bildet ziemlich große, feste, halbdurchsichtige, glänzende Krystalle, welche doppelt 6seitige Pyramiden sind, kommt aber gewöhnlich nur in unregelmäßigen, auf der Oberfläche zuweilen bestäubten Bruchstücken vor. Sein spec. Gew. ist 1,75. Er hat einen milden, süßlichen, nachher laugenhaft bittern Geschmack, verliert an der Luft mit der Zeit etwas von seinem Krystallisationswasser und wird an der Oberfläche mehlig, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 12, in der Siedhitze 2 Theile Wasser zu seiner Auflösung und ist in Alkohol ganz unauflöslich. Seine Auflösung färbt den Veilchensaft grün und reagirt auch übrigens schwach alkalisch. Er leuchtet im Dunkeln, wenn ganze Stücke an einander gerieben werden. Wird der Borax in einem geräumigen Tiegel der Einwirkung eines gelinden Feuers ausgesetzt, so fängt er an, bald in Fluß zu kommen, aufzuschwellen, und so wie sein Krystallisationswasser nach und nach entweicht, sich allmählig in eine weiße leichte, lockere, undurchsichtige Masse, gebrannten oder kalcinirten Borax (Borax usta, calcinata) zu verwandeln. Wird der gebrannte Borax einem bis zum Glühen verstärkten Feuer ausgesetzt, so schmilzt er zu einer spröden, durchscheinenden, glasartigen Masse (Boraxglas). Letztere verliert, an der Luft liegend und aus solcher Feuchtigkeit anziehend, nach und nach ihre Durchsichtigkeit, indem sie sich mit einem mehlartigen Staube bedeckt. Sowohl der gebrannte Borax, als das zerriebene Boraxglas lösen sich in Wasser wieder vollkommen auf, und nach dem Verdunsten krystallisirt unveränderter Borax. Die Auflösung des Borax wird durch stärkere Säuren zersetzt und die Boraxsäure in glänzenden Blättchen ausgeschieden. Im Flusse verbindet sich der Borax mit Kieselerde, Alaunerde, Zirkonerde und Metalloxyden. Einige der letzteren bilden mit ihm gefärbte Gläser; die Alaun- und Zirkonerde dagegen eine Art Email. Dem fließenden Golde benimmt der Borax einen Theil seiner Farbe es blässer machend. Er dient auch als Flußmittel beim Schmelzen schwerschmelzbarer Metalle, so wie zum Zusammenlöthen kleiner Stücke Gold und Silbers.

Der krystallisirte Borax besteht aus gleichen Atomen Boraxsäure, und Natrum mit 10 At. Krystallwasser verbunden. Aus einer heiß bereiteten Auflösung von 1,26 sp. G. krystallisirt bei + 30 oktaedrischer Borax, welcher nur 5 At. Wasser enthält. Das Natrum ist im Borax nicht so vollständig abgestumpft, als in andern Salzen, daher er auch Schwefel, Fette und ausgepreßte Öle auflöst. Ein Gemenge aus gepulvertem Schellack und Borax ist in kochendem Wasser leicht auflöslich. Der Salmiak wird auf nassem Wege von dem Borax zersetzt; auch scheidet er aus der Quecksilbersublimatauflösung einen gelbrothen Präcipitat aus. Auf die vegetabilischen Schleime hat der Borax eine eigenthümliche Wirkung; namentlich verdickt er die Schleime von arabischen Gummi, isländischem Moos und des Saleps so beträchtlich, daß er damit eine elastische, leicht und ohne Faden zu ziehen, trennbare Masse bildet, welche beim Reiben nicht an die Finger klebt, noch dieselben befeuchtet.

Zucker und Honig hebt die Verdickung wieder auf. Der Borax kann sich noch mit einem Verhältniß Boraxsäure verbinden. Der Borax ist aber nicht ferner als eine neutrale Verbindung der Boraxsäure mit Natrum anzusehen, denn wird, wie Berzelius (Jahresbericht 14. B. 144) gezeigt hat, eine Lösung von Borax mit kohlensaurem Natrum vermischt und gekocht, so wird während des Kochens beständig Kohlensäure entbunden. Beim Erhitzen gleicher Atomgewichte von Borax und kohlensaurem Natrum erhält man eine aufgeblähte Masse, die selbst bei Weißglühhitze nicht schmilzt, und welche alles Wasser des Boraxes und alle Kohlensäure des Natrums verloren hat. Sie löst sich leicht in Wasser und kann aus einer concentrirten Auflösung in großen regelmäßigen Krystallen angeschossen erhalten werden, die 8 At. Wasser enthalten. Dieses Salz schmeckt kaustisch alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Der Borax muß eine weiße Farbe besitzen, darf, auf Kohlen geworfen, nicht knistern und seine wässerige Auflösung auf zugegossene kohlensaure Kalilösung keinen Niederschlag geben. Verfälschung desselben mit Alaun und Steinsalz läßt sich schon durchs äußere Ansehen und den Geschmack der verdächtigen Stücke erkennen; auch röthet der Alaun Lakmus, und es fällt aus einer Auflösung eines dergleichen alaunhaltigen Boraxes auf Zusatz des kohlens. Kalis Alaunerdehydrat nieder. Bei Anwesenheit des Steinsalzes wird daraus durch Schwefelsäure schwefelsaures Gas entwickelt.

Acidum borussicum s. hydrocyanicum. Blausäure. Cyanwasserstoffsäure.

Diese äußerst merkwürdige Säure wird aus ihren Elementen (Kohlen-, Stick- und Wasserstoff) unter verschiedenen Umständen erzeugt, z. B. wenn stickstoffhaltige organische Körper einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, oder beim Durchleiten des Ammoniakgases über stark glühende Kohlen in einer Porcellanröhre, oder bei der Behandlung vieler organischen Stoffe mit Salpetersäure, so wie bei Einwirkung der wasserhaltigen Sauerstoffsäuren und der Wasserstoffsäuren auf Cyanmetalle. In den bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern, der Rinde der Traubenkirsche, so wie überhaupt in den Samen der Drupaceen ist weder Blausäure noch eine andere Cyanverbindung schon gebildet enthalten, sondern erst bei Einwirkung des Wassers auf diese Substanzen erzeugt sich ein blausäure- oder cyanhaltiges ätherisches Öl, das bei der Destillation mit dem Wasser übergeht und zum Theil von demselben aufgelöst wird. Die Blausäure ist eine Wasserstoffsäure, deren Radikal ein aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Körper ist, welcher den Namen Cyan (Blaustoff) erhalten hat. Das Cyan, obwohl aus 2 Elementen bestehend, verhält sich jedoch in allen Fällen, wo seine elementare Beschaffenheit unverändert bleibt, wie ein einfacher Körper, ähnlich dem Chlor, Jod, Brom. Es bildet sich, wenn Stickstoffkohle mit fixen Alkalien oder Erden geglüht wird. Man kann hierzu 3 Theile bis zur Trockne verdunstetes Blut, oder eine andere thierische Substanz, als Horn, Fleisch ꝛc., oder auch aus den genannten Sub-

stanzen schon bereitete Kohle mit 1—2 Theilen kohlensaurem Kali vermengen und die Mischung in einem bedeckten Schmelztigel so lange erhitzen, bis alle flüchtigen Theile verjagt sind, und keine blaue Flamme an der Mündung des Tiegels mehr erscheint. Das Kali wird mit stickstoffhaltiger Kohle geglüht durch den Kohlenstoff zu Kalium (wenigstens dem größten Theil nach) reduzirt, während zugleich gleiche Atome Kohlen- und Stickstoff zu Cyan zusammentreten, das als acider Körper sich im Augenblick seines Entstehens mit dem Kalium zu einer salzartigen Verbindung, dem Cyankalium, vereinigt. Da die thierische Kohle, vorzüglich die Blutkohle, auch Eisen enthält, so geht ein Theil Cyan an solches über, Eisencyanür bildend, das von dem Cyankalium aufgenommen mit diesem eine Doppelverbindung (Kaliumeisencyanür) eingeht. Wird die geglühte dann wieder erkaltete Masse mit dem 12fachen Gewichte Wasser übergossen und einige Zeit damit in Berührung gelassen, so scheidet sich aus der Flüssigkeit nach vorherigem Verdunsten und Filtriren das Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) in gelben Krystallen aus. Das Cyan, welches in diesem Salz an das Kalium gebunden ist, läßt sich daraus auf andere Metalle übertragen, wenn man die Auflösung des Blutlaugensalzes in eine Metallauflösung gießt, wo das neuentstandene Cyanmetall mit dem Eisencyanür des Blutlaugensalzes (welches an dasselbe mit übergeht) verbunden zu Boden fällt. Geschieht die Übertragung auf Eisen, so entsteht Berlinerblau. Um das Cyan isolirt zu erhalten, erhitzt man vollkommen trockenes Cyansilber oder Cyanquecksilber (deren Bereitung später angegeben werden soll) in einem kleinen Retörtchen über einer Spirituslampe, und fängt das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Das Cyansilber oder Cyanquecksilber zerfällt nemlich beim Erhitzen in metallisches Silber oder Quecksilber und in Cyangas, welches letztere gasförmig entweicht; das Quecksilber oder Silber bleibt dagegen im metallischen Zustande zurück.

Das Cyan ist ein farbloses Gas, von einem eigenthümlichen, höchst durchdringenden, der Blausäure ähnlichen Geruch, reizt Augen und Nase, und hat ein sp. G. = 1,818; es ist brennbar, mit einer blaurothen Flamme verbrennend, und wird durch Druck und Kälte zu einem farblosen Liquidum, welches noch bei — 14 R.° flüssig bleibt. Das Wasser löst sein 4—5faches Volumen Cyangas auf, seinen Geruch und scharfen Geschmack annehmend; das Cyan zersetzt sich aber in dieser Verbindung in Kohlensäure, Blausäure, Cyansäure und Ammoniak. Alkohol nimmt 23 Volum von dem Gase in sich auf. Über weiß glühendes Eisen geleitet, wird es zersetzt in Stickgas und in sich absetzende Kohle; letztere verbindet sich zum Theil mit dem Eisen zu Kohlenstoffeisen. Über glühendes Kupferoxyd geleitet, wird es ebenfalls zersetzt, wobei sich unter Reduktion des Kupfers ein Gasgemenge erzeugt, welches aus 2 Volumen Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas besteht. Da das kohlensaure Gas die Hälfte seines Volums Kohlenstoff enthält, so besteht das Cyangas aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickgas, beide zu 1 Vol. verdichtet. Dem Gewichte nach besteht das Cyan in 100 Th. aus 46,34 Kohlenstoff und 53,66 Stickstoff.

Das Cyan verbindet sich mit dem Sauerstoff zu 2 Säuren: der Cyansäure und der Knallsäure, die beide von gleicher Zusammensetzung sind, aber nicht unmittelbar aus ihren Bestandtheilen zusammengesetzt werden können. Mit dem Wasserstoff bildet das Cyan die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), die aus den Cyanmetallen, wie schon oben erwähnt wurde, durch wässerige Säure dargestellt wird. Mit dem Schwefel verbindet es sich zu Schwefelcyan, welches in Vereinigung mit Wasserstoff die Schwefelblausäure darstellt. Mit den Metallen vereinigt sich das Cyan zwar nicht unmittelbar; aber einmal mit ihnen vereinigt, reiht sich die Verbindung den Salzen an. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so erfolgt eine Verbrennung und das Produkt ist Cyankalium. Die Cyanmetalle verbinden sich meist mit einander zu Doppelcyanverbindungen, und vorzüglich hat das Eisencyanür die Eigenschaft, mit den meisten Cyanmetallen sich zu vereinigen. Verbindet sich das Eisencyanür mit den Cyanmetallen der Alkalien und alkalischen Erden, so entstehen vollkommene Neutralsalze, so daß sich demnach das Eisencyanür gegen jene wie eine Säure verhält. Ausserdem geht das Cyan noch mit mehreren einfachen nicht metallischen Stoffen, z. B. Chlor, Jod, Brom, eine Verbindung ein. Mit dem Benzoyl, einem von Liebig und Wöhler entdeckten, hinsichtlich seines Verhaltens zu den chemisch-einfachen Stoffen mit dem Cyan übereinstimmenden, aber noch zusammengesetztern Stoff (S. Acid. benzoic.) verbindet sich das Cyan chemisch zu Cyanbenzoyl, welche Verbindung sich auch, wie Winkler entdeckte, im Bittermandelwasser (S. diesen Artikel) aufgelöst befindet und daraus von ihm dargestellt wurde. Diese Verbindung wird künstlich erhalten, wenn man Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, wo Quecksilberchlorür entsteht und Cyanbenzoyl in Gestalt eines gelben Öls übergeht; dieses besitzt einen dem Zimmtöl entfernt ähnlichen Geruch und einen beißenden, süßlichen, zuletzt blausäureartigen Geschmack. Diese Verbindung zersetzt sich bald in Berührung mit Wasser in Blausäure und Benzoesäure.

Darstellung der concentrirten Blausäure.

1.) Nach Gay Lussac erhält man die Blausäure im wasserfreien Zustande, wenn man feinzerriebenes Quecksilber in einer Tubulatretorte mit so viel concentrirter Salzsäure, daß noch ein Überschuß von Cyansilber bleibt, übergießt und die Mischung mäßig erwärmt; an die Retorte kittet man vorher eine Glasröhre luftdicht an, welche am andern Ende mit einer Vorlage ebenfalls luftdicht verbunden wird. Die Röhre ist zu ⅓ ihrer Länge mit grobzerstoßenem Marmor und zu ⅔ mit Chlorcalcium gefüllt. Die bald unter schwachem Aufbrausen sich entbindende Blausäure setzt die etwa mit übergehende Salzsäure an den Marmor, das Wasser aber an das Chlorcalcium ab, so daß nur die reine wasserfreie Blaus. sich in der Vorlage verdichtet; letztere muß daher mit Eis oder Schnee umgeben werden. Um der atmosph. Luft und der aus dem Marmor sich entbindenden Kohlensäure einen Ausgang zu gestatten, ist es zweckmäßig die Vorlage mit einer Gasleitungsröhre zu ver-

sehen, wobei freilich auch ein kleiner Antheil Blausäure mit entweicht. a) Man bereite aus 15 Theilen Cyaneisenkalium, 9 Vitriolöl und 9 Wasser durch Destillation aus einer tubulirten Retorte mit einer dergleichen Vorlage, die mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist, wäßrige Blausäure, bringe zu dieser, die in einer starken Flasche durch eine Kältemischung kalt erhalten wird, gepulvertes Chlorcalcium, und zwar nach und nach, damit keine zu starke Erhitzung eintritt, bis dieses nicht mehr feucht davon erscheint. Das Chlorcalcium bildet mit dem vorhandenen Wasser eine eigene untere Schicht, auf welcher die entwässerte Blausäure gleich Äther schwimmt. Die Säure wird behutsam abgegossen und bei der gelindesten Wärme nochmals über trocknes Chlorcalcium rectifizirt. (Trautwein B. Repert. II. B. S. 13). b.) Man leite langsam sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas durch eine mit fein zerriebenem Cyanquecksilber gefüllte Röhre, die mit einer stark erkälteten Vorlage verbunden ist, welche letztere die gebildete Blausäure aufnimmt. Unterbricht man die Operation, ehe das Cyanquecksilber an dem mit der Vorlage verbundenen Ende anfängt zersetzt zu werden, so enthält die Blausäure keinen Schwefelwasserstoff.

2) Darstellung der mit Wasser oder Alkohol verdünnten Blausäure zum medizinischen Gebrauche. a.) Nach der Preuß. Pharmac. Man nehme 1 Unze zerriebenes Cyaneisenkalium (Kaliumeisencyanür), schütte es in einen etwas hohen Kolben und setze 2 Unzen reine Phosphorsäure hinzu, die mit 3 Unzen Alkohol vermischt worden. Nachdem die Mündung des Kolbens zur Verhütung des Überspritzens der Masse mit Mousselin bedeckt worden, füge man einen Helm nebst Vorlage an, in welcher letzterer 1 Unze Alkohol befindlich ist. Nach fester Lutirung der Fugen und nach Einsenkung der Vorlage in sehr kaltes Wasser geschehe die Destillation bei gelinder Wärme, so lange noch etwas Flüssigkeit übergeht, so daß ein etwas feuchter, nicht trockner, Rückstand in der Retorte bleibt. Nach Beendigung der Destillation und nachdem die Gefäße erkaltet sind, setze man der erhaltenen Flüssigkeit so viel Alkohol hinzu, daß das Gemisch der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen betrage. b.) Nach der Baier. Pharmacop. 4 Theile Kaliumeisencyanür (blausaures Eisenkali) werden in einem gläsernen Gefäße in 16 Wasser aufgelöst und 3 conc. Schwefels., die vorher mit 12 Alkohol von 0,840 sp. G. verdünnt worden sind, nachdem die Mischung gehörig abgekühlt ist, hinzugefügt. Dieses Gemisch wird unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur, die nicht über + 14 steigen darf, digerirt, die Flüssigkeit von dem abgesetzten schwefels. Kali und Berlinerblau abgegossen und aus einer Retorte bei + 70—75 C. bei aufs beste verschlossenen Fugen vorsichtig überdestillirt, bis das Destillat das 20fache Volumen von 1 Theil des angewandten Wassers beträgt, d. h. bis das Destillat, wenn die Theile des Wassers Unzen bedeuten, dem Raume nach gleich ist dem Raume von 20 Unzen Wassers. Die Vorlage muß während der Destillation sorgfältig abgekühlt werden. c.) Nach Duflos. — In einer kleinen tubulirten Retorte, in deren Hals eine auf schickliche Weise gekrümmte Röhre eingekittet worden ist, werden durch

den Tubulus 4 Unzen fein zerriebenen krystallisirten Kaliumeisencyanürs (blaus. Eisenkali) gebracht, darauf eine Mischung von 2 Unzen Schwefelsäure und 4 Unzen Wasser gegossen und das Gemenge bis zur innigen Mischung wohl umgeschüttelt. Nachdem der Tubulus mit einem Korbe und einer nassen Blase sorgfältig verschlossen worden ist, wird die Retorte in ein schickliches Gefäß, welches so viel Wasser enthält, daß es über den Inhalt der Retorte hervorragt, gesetzt, das gekrümmte Ende der Röhre wird in ein Glas, worin 6 Unzen Alkohol von 80 pC. enthalten sind, eingetaucht und so befestiget, daß es sich leicht aus der Flüssigkeit herausziehen läßt, ohne jedoch zu viel Spielraum zu haben, damit während der Operation sich keine Säure verflüchtige. Zum Überfluß kann man noch diesen Recipienten (die den Alkohol enthaltende Vorlage) in ein Gefäß mit kaltem W. setzen. Nachdem dieses so vorgerichtet, wird das Wasser, worin sich die Retorte befindet, zum Sieden gebracht und so lange im Sieden erhalten, bis sich keine gasförmige Säure mehr entwickelt, welches man daran erkennt, daß der Alkohol in dem vorgeschlagenen Gefäße in der Röhre nicht mehr niedergedrückt wird, sondern in derselben aufzusteigen anfängt. Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so zieht man sogleich die Röhre aus der Flüssigkeit und verschließt das Glas genau. Während der Destillation, die überhaupt in Zeit einer Stunde vollendet ist, hat man vorzüglich zu beachten, das verdampfte Wasser durch öfteres Hinzugießen von heißem W. zu ersetzen und immer im Kochen zu erhalten; auch ist es nöthig, die Retorte so zu stellen, daß der Hals etwas aufsteigend zu liegen kommt, damit das verdampfte W., welches sich in der kälteren Röhre verdichtet hat, zurücklaufen kann. Damit alle Blausäure durch die Wärme des Wasserbades um so sicherer übergeführt werde, kann man, um die Temperatur desselben zu erhöhen, vor dem Sieden mehr oder weniger Chlorcalcium zusetzen, wodurch bewirkt wird, daß das Wasser erst bei einer um mehrere Grade höheren Temperatur siedet, als ohne diesen Zusatz. Die erhaltene Säure beträgt 7 Unzen, besitzt ein sp. G. von 0,832—0,835, liefert gegen 34,47 pC. Berlinerblau und enthält also nahe 17,2 pC. Blausäure. d.) Nach Laming. — In einer Phiole, welche 11—12 Drachmen Wasser zu fassen vermag, löst man 50 Grain krystallisirte Weinsteinsäure in 6 Drachm. dest. W., das zuvor mit 3 Drachmen Alkohol vermischt ist, fügt dann 22 Grain Cyankalium hinzu und verschließt sofort die Phiole mit einem Korb. Nach öfterm Schütteln setzt man die Phiole bei Seite, damit sich der gebildete Weinstein niederschlägt, und decantirt dann die Lösung. Dieselbe enthält 9 Grains reine Blausäure.

Die Blausäure hebe man in kleinen, eine halbe Unze fassenden, Fläschchen, welche gut verschlossen sind, an einem dunkeln Orte mit der größten Vorsicht auf.

Bei der Darstellung der Blausäure aus Cyanquecksilber mittelst Salzsäure oder Schwefelwasserstoffs., tauschen beide in Wechselwirkung tretende Stoffe ihre Bestandtheile gegenseitig aus, so daß der Wasserstoff der Säuren sich mit dem Cyan zur Blaus., das Quecksilber dagegen mit dem Chlor

oder Schwefel zu Chlor- oder Schwefelquecksilber sich verbindet. Wirkt eine gewässerte Sauerstoffsäure auf Kaliumeisencyanür, welches aus Cyankalium und Eisencyanür besteht, ein, so hat die Säure ein großes Bestreben, mit dem Kali eine Verbindung einzugehen; damit nun das Kalium oxydirt werden kann, wird Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff mit dem Cyan die Blausäure bildet, die aber nicht sofort im freien Zustande auftritt, sondern sich sogleich im Entstehungsmomente mit dem ausgeschiedenen Eisencyanür zu einer eigenen Säure, der sogenannten Eisenblausäure verbindet, die in dem vorhandenen Wasser oder Alkohol aufgelöst bleibt. Beim Erwärmen zerfällt dann diese Verbindung in reine Blausäure, die gas- oder dampfförmig übergeht und von der vorgeschlagenen Flüssigkeit aufgelöst wird, und in Eisencyanür, welches mit dem neugebildeten Kalisalz im Rückstande bleibt.

Die reine wasserleere Blausäure erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von sehr starkem, dem der bittern Mandeln ähnlichem, stark zum Husten reizendem Geruch und anfangs kühlendem, dann brennend scharfem bitterlichem, im Schlunde ein unangenehmes Gefühl erregendem Geschmack. Sie ist das heftigste narkotische Gift; sie tödet sowohl in tropfbarer Form in den Magen gebracht, als auch in Dampfgestalt augenblicklich. Eben so schnell erfolgt der Tod, wenn sie unmittelbar ins Blut kommt, indem schon eine schwache Verwundung mit einem Glassplitter, woran Blausäure befindlich war, diesen veranlaßt. Es ist daher die größte Vorsicht bei ihrer Darstellung und Handhabung zu beobachten. Ihr Dampf lähmt alle Theile des Körpers, die er berührt, so, daß sie mehrere Stunden lang kein Gefühl zu haben scheinen. Das wirksamste Gegenmittel bei Vergiftungen mit Blausäure ist das Ammoniak, welches fast augenblicklich die tödtende und lähmende Wirkung der Blausäure aufhebt; doch muß dieses sogleich, fast in demselben Momente, angewendet werden. Ihr sp. Gew. beträgt 0,703. Bei — 12 R. erstarrt sie zu einer krystallinischen faserigen dem salpetersauren Ammoniak ähnlichen Masse. Sie siedet bei + 21 R., gehört daher zu den flüchtigsten Flüssigkeiten, verdampft auch an der Luft so überaus schnell, daß die Kälte, welche sie hierbei hervorbringt, hinreichend ist, ihr eignes Gestehen zu bewirken. Sie röthet das Lakmus schwach; die Röthung verschwindet aber, so wie die Säure entweicht. Der Blausäuredampf zersetzt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, in Wasserstoffgas, Cyangas und ein wenig Stickgas. Enthält die Röhre feinen Eisendraht, so entwickelt sich Stickgas und Wasserstoffgas von gleichem Umfange, das Eisen ist aber mit Kohle theils vereiniget, theils überzogen und ganz spröde geworden. Der Blausäuredampf entzündet sich durch flammende Körper in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas und verbrennt mit bläulichrother und gelber Flamme. Bei diesem Verbrennen absorbirt er das 1 ¼fache seines Volumens Sauerstoffgas, wobei 1 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser gebildet und 1 At. Stickstoff frei wird. Die Blausäure besteht hiernach aus gleichen Atomen Cyan und Wasserstoff oder, was dasselbe ist, aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Die Blausäure zersetzt sich, selbst in vollkommen verschlossenen Gefäßen, auch bei abgehaltenem Lichte, oft schon binnen einer Stunde, zuweilen erst nach 14 Tagen, indem sie dick wird und eine dunkelbraune Farbe annimmt. Sie zerfällt zuletzt in Cyanammonium und Stickstoffkohle. Die nach Trautwein's Methode bereitete Blausäure zeigt diese Zersetzung weit später. Man kennt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens nicht; Robiquet vermuthet, daß es wohl mehrere Blausäuren geben möchte, da nach dem nemlichen Verfahren bereitete Blausäure sich so ausnehmend verschieden zeigt hinsichtlich ihrer Haltbarkeit. Die Blausäure ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; auf gesättigten Salzauflösungen schwimmt sie gleich einer ätherischen Flüssigkeit. Die wässerige Blaus. ist minder leicht zersetzbar und soll durch einen geringen Zusatz von Salzsäure (auf 2 Unzen 5 Tropfen) noch mehr gegen Zersetzung geschützt werden. (Everill Ph. Centr. B. 1835. S. 504.) Auch mit Alkohol und Äther ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Alkohol, mit $\frac{1}{24}$ Blaus. verbunden, riecht und schmeckt äußerst stark nach Blausäure, erleidet aber selbst nach langer Zeit nicht die freiwillige Zersetzung, wie die reine und die wäßrige Blausäure. Mit den ätherischen Ölen verbindet sie sich sehr gerne. Das aus den bittern Mandeln, Kirschlorbeerbl. ꝛc. destillirte Öl ist eine natürliche Auflösung der Blausäure (oder des Cyans) im Öl.

Mit den meisten Metalloxyden zersetzt sich die Blausäure, indem Cyanmetalle und Wasser gebildet werden; die dabei statt findenden Erscheinungen sind ganz denen ähnlich, welche die Schwefelwasserstoffsäure hervorbringt. Wenn nemlich Blausäure mit einem Alkali gesättigt wird, so verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Alkali zu Wasser, und das reduzirte Alkalimetall geht mit der Grundlage der Blausäure, dem Cyan, eine Vereinigung ein, und bildet ein Cyanalkalimetall. Da aber die Verwandtschaft des Cyans gegen die Alkalimetalle nur sehr schwach ist, so erhält leicht die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff wieder die Vorhand, so daß durch irgend eine entgegengesetzte Verwandtschaft, z. B. durch die einer schwachen Säure, wie Kohlensäure, die Cyanverbindungen zerlegt werden. Die Cyanalkalimetalle reagiren und schmecken alkalisch und auch nach Blausäure, indem sowohl das Pigment des Papiers, als die Flüssigkeit der Zunge die Verbindung zersetzt. Ist dagegen die Verwandtschaft des Cyans zum Metall viel größer, als die des Sauerstoffs zum Metall und zum Wasserstoff, wie dieses bei Eisen, Blei, Quecksilber, Kupfer ꝛc. der Fall ist, so entstehen Cyanverbindungen, welche selbst durch starke Säuren nicht zerlegt werden.

Die zum medizinischen Gebrauch bestimmte Blausäure wird jedesmal entweder mit Wasser oder Alkohol verdünnt dargestellt. Alkohol eignet sich zur Auflösung der Blausäure besser, als Wasser, weil er dieselbe sehr lange vor chemischer Veränderung schützt. Die Eigenschaften der verdünnten Blausäure stimmen mit denen der wasserleeren überein, nur daß sie minder stark riecht und schmeckt, auch nicht mehr so ganz giftig wirkt; sie bleibt aber immer noch ein sehr heftiges narkotisches Gift, welches schon zu ℈j bis ʒß durch plötzliche Lähmung des Nervensystems fast augenblicklich tödtet. Sie ist auch

minder leicht zersetzbar, und röthet Lakmus nicht mehr. Der Hauptcharakter der Blausäure besteht darin, daß sie 1.) für sich aus der Auflösung des Silbersalpeters Cyansilber als ein weißes Pulver niederschlägt, welches sich in einer Auflösung von Cyanammonium oder Cyankalium vollständig zu einer von keinem Chlormetall gefällt werdenden, farblosen Flüssigkeit auflöst, und 2.) mit Ammoniak oder Kali gesättigt (als Cyanmetall) die Auflösung des Eisenvitriols präcipitirt, damit einen Niederschlag bildend, welcher auf Zusatz von Salzsäure, die das gleichzeitig durch den Überschuß des Alkali mit gefällte Eisenoxyd auflöst, indigblau (zu Berlinerblau) wird. Eine gute medizinische Blausäure muß wasserhell seyn, die blauen Pflanzenfarben nicht verändern, den starken eigenthümlichen Bittermandelgeruch besitzen, sich beim Erhitzen in einem Uhrglase, leicht und vollständig verflüchtigen und durch zugetröpfelte Chlorbaryumlösung keinen weißen in Säuren unauflöslichen Niederschlag geben (sonst enthält sie Schwefelsäure). Hat sie schon eine anfangende Zersetzung erlitten, wo sich dann in ihrer Auflösung Cyanammonium gebildet hat, so bringt sie in einer Eisenauflösung einen blaugrünen Niederschlag hervor. Hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas darf sie nicht trüben oder schwarzbraun färben, sonst ist sie im ersten Fall mit schwefeliger Säure, im letzteren mit metallischen Beimischungen, z. B. Quecksilber, verunreinigt, und eben so wenig darf sie durch eine Bleisalzlösung schwarzbraun getrübt oder gefällt werden, was auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoffgas deuten würde. Bringen Eisenoxydulorydsalze darin eine braune Färbung hervor, so enthält sie Schwefelblausäure. Den Blausäuregehalt der verdünnten Säure bestimmt man am zuverläßigsten durch Silbersalpeterlösung. Man setzt nemlich zu einer gewogenen Menge Blausäure eine sehr verdünnte Silberauflösung hinzu, so lange als sich ein weißer Niederschlag von Cyansilber abscheidet, wobei der Geruch der Blausäure ganz verschwindet. Der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, wird jedoch durch freies Ammoniak aufgelöst. Er wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Fünf Gran trocknes Cyansilber zeigen 1 Gran absolute Blausäure an. Nach der pr. Phar. soll der Gehalt an absoluter Blausäure in einer Flüssigkeit durch die auf Zusatz einer Eisensalzlösung und Ätzlauge entstehende Berlinerblaumenge, wovon 100 Gran nach jener Pharm. bereiteter Blausäure 4 Gran liefern müssen, bestimmt werden; allein so sicher diese Verfahrungsart auch ist, die Gegenwart der Blausäure in irgend einer Flüssigkeit darzuthun, so wenig eignet sie sich zur quantitativen Bestimmung des Blausäuregehalts.

Cyansäure (Acidum cyanicum) kann nur unter Mitwirkung von Basen sich bilden, wenn z. B. Cyangas in Auflösungen der Alkalien geleitet wird. Es entsteht dadurch cyansaures Alkali oder Cyanalkalimetall, indem ein Theil Alkali seinen Sauerstoff an einen Antheil Cyan überlassend zu Metall reduzirt wird, das sich mit Cyan verbindet, während die gebildete Cyansäure mit dem unzersetzten Alkali ein cyansaures Salz erzeugt. Um cyansau-

res Kali darzustellen, verpuffe man ein Gemenge aus gleichen Theilen Blutlaugensalz und Salpeter, behandle den Rückstand mit kochendem Alkohol, wo sich beim Erkalten desselben das Salz in krystallinischen Schuppen ausscheidet. Die Cyansäure kann aus ihren Salzen durch keine stärkere Säure dargestellt werden, da sie in Berührung mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Aus dem cyansauren Silberoxyd läßt sie sich durch gelindes Erhitzen gasförmig austreiben und über Quecksilber auffammeln; das Gas besitzt einen der Essigsäure ähnlichen Geruch. Durch Einwirkung des Ammoniaks geht die Cyansäure in Harnstoff über; sie besteht aus gleichen Atomen Sauerstoff und Cyan.

Die Knallsäure ist mit der Cyansäure von gleicher Zusammensetzung; sie entsteht, wenn salpetrige Säure auf eine mit Alkohol versetzte Auflösung des Silbersalpeters oder des salpetersauren Quecksilberoxyds einwirkt. Setzt man zu einer Auflösung dieser Salze in Salpetersäure zuerst Alkohol und nachher rauchende gefärbte Salpetersäure und erwärmt das Gemisch bis zum Aufwallen, so entwickelt sich unter starkem Aufbrausen Salpeternaphta, die Flüssigkeit wird trübe und endlich fällt ein weißes Pulver (Knallsilber oder Knallquecksilber) zu Boden. Ohne salpetrige Säure entsteht beim Kochen des Silbersalpeters mit Alkohol kein Knallsilber, dagegen die Erzeugung der Knallsäure jedesmal erfolgt, wenn durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol zugleich salpetrige Säure gebildet wird. Die Darstellung der knallsauren Salze ist mit großer Gefahr verknüpft, daher es der Vorsicht angemessen ist nur kleine Mengen zu bereiten. Durch eine nur etwas erhöhete Temperatur, durch Druck, durch gelindes Reiben, so wie durch die unbedeutendsten Umstände, detoniren die knallsauren Salze sehr heftig und sich zersetzend entwickeln sie in einem Augenblick Stickgas und Kohlenoxydgas. Die Knallsäure läßt sich auf andere Oxyde übertragen, wenn man knallsaures Silberoxyd mit Wasser anrührt und ein Metall, dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff größer ist, als die des Silbers, hineinstellt, z. B. Eisen, Zink, Kupfer ꝛc. Wird knallsaures Silber mit einer Auflösung von fixen Alkalien oder alkalischen Erden übergossen, so scheidet sich die Hälfte des Silberoxyds aus, und die überstehende Flüssigkeit enthält ein leicht auflösliches Doppelsalz, aus welchen Säuren saures knallsaures Silberoxyd ausfällen, das gleich dem neutralen Salz heftig detonirt. Erst Ed. Davy (Berz. Jahresbericht 12. Jahrg. S. 95) ist es gelungen, die Knallsäure isolirt darzustellen; derselbe erhielt sie in verdünnter Lösung auf die Weise, daß er Knallquecksilber unter Wasser mit fein zertheiltem Zink zersetzte und aus der quecksilberfreien Lösung, das Zinkoxyd durch Barythydrat, und den Baryt nachher durch Schwefelsäure niederschlug. Die Flüssigkeit hatte einen starken Geruch, der an Blausäure erinnerte, und einen anfangs süßen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack; bei Sättigung mit Basen gab sie knallsaure Salze. An der Luft verflüchtigte sie sich schnell aus ihrer wässerigen Auflösung, in einem verschlossenen Gefäße wurde sie aber zersetzt, sie nahm eine gelbe Farbe an und

setzte ein eben so gefärbtes Pulver ab. Davy verwirft die Ansicht, daß die Knallsäure eine Verbindung von Cyan und Sauerstoff sei, und fand sie aus 1 ½ At. Stickstoff, 2 At. Kohlenstoff, 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Mit dem Schwefel vereinigt sich das Cyan zu Schwefelcyan, welches aber nicht isolirt dargestellt werden kann. Es bildet sich und wird in Verbindung mit Kalium erhalten, wenn man gleiche Theile Schwefel und Eisencyankalium in einem Kolben über einer Lampe bis nahe an den Kochpunkt des Schwefels erhitzt und bis eine in Wasser gelöste Probe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr gibt, hierauf die erkaltete Masse mit kochendem Wasser übergießt, zu der erhaltenen Auflösung so lange Kalilauge setzt, als sich noch Eisenoxydulhydrat ausscheidet, die Flüssigkeit abfiltrirt und durch Abdampfen zur Krystallisation befördert oder zur Trockne verdunstet. Beim Erhitzen des Gemenges aus Schwefel und Kaliumeisencyanür verbindet sich der Schwefel mit dem Cyan zu Schwefelcyan, welches sowohl mit dem Kalium als dem Eisen zu Schwefelcyanmetallen zusammentritt. Beide Cyanverbindungen lösen sich im Wasser auf, und zugesetztes Kali zerlegt das Schwefelcyaneisen in Schwefelcyankalium und niederfallendes Eisenoxydulhydrat, so daß jetzt die Flüssigkeit nur Schwefelcyankalium aufgelöst enthält. Da das Schwefelcyankalium, welches in farblosen langen Säulen oder Nadeln krystallisirt, sehr leicht an der Luft zerfließt, so ist vorzuziehen, dasselbe in trockner Form darzustellen. Das Schwefelcyan soll auch als Schwefelcyankalium im menschlichen Speichel und als Schwefelcyaneisen im Blute gefunden werden; beides ist jedoch nach Berzelius noch sehr zweifelhaft.

Das Schwefelcyan bildet mit Wasserstoff verbunden die Schwefelblausäure (Acidum sulfocyanicum). Diese Verbindung entsteht aber nur dann, wenn Schwefelcyan und Wasserstoff im Entwicklungsmomente mit einander in Berührung kommen, z. B. bei Behandlung des Schwefelquecksilbers mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, oder bei Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit einer gewässerten Säure. Da die wasserleere Schwefelblausäure schnell in Schwefel- und Blausäure zerfällt, so stellt man sie nur entweder mit Wasser oder Alkohol verdünnt dar. Man verfährt dabei wie bei Bereitung der medizinischen Blausäure, indem man Schwefelcyankalium mit seinem gleichen Gewicht Schwefel- oder Phosphorsäure, die mit eben so viel Wasser vorher verdünnt wurde, aus einer Retorte in eine kalt zu haltende Vorlage destillirt. Die auf diese Weise dargestellte wässerige Schwefelblausäure ist farblos und durchsichtig, riecht stechend sauer, der Essigsäure ähnlich, schmeckt und reagirt sauer und wirkt giftig. Die wasserleere Schwefelblausäure stellt eine ölige, in der Kälte zu einer strahligen Masse gerinnende Flüssigkeit dar. Sie besteht aus gleichen Atomen Schwefelcyan und Wasserstoff. Sowohl die Schwefelblausäure als das Schwefelcyankalium sind sehr empfindliche Reagentien auf Eisenoxydsalze, welche davon blutroth gefärbt werden; selbst Filtrirpapier erleidet diese Färbung, wenn dasselbe nicht vorher mit salzsaurem Was-

ser gereinigt wurde. Mit Basen bildet sie unter Wassererzeugung Schwefelcyanmetalle, die meistens im Wasser leichtauflöslich sind.

Ammoniacum hydrocyanicum. Cyanuretum ammonii. Cyanammonium. Blausaures Ammoniak.

Das Cyanammonium erzeugt sich bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen in der Periode der Ammoniakbildung, macht mithin einen Bestandtheil des Hirschhornspiritus aus und kann künstlich dargestellt werden, wenn man Ammoniakgas mit Blausäure sättigt oder 3 Th. wasserleeres Cyaneisenkalium und 2 Th. Salmiak in einem Destillirapparate erhitzt. Das Cyanammonium verdichtet sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer weißen Salzmasse. Hierbei verbindet sich das Cyan des Cyankaliums mit dem Ammoniummetall des Salmiaks zu Cyanammonium; das Chlor des Salmiaks dagegen mit dem Kalium zu Chlorkalium, welches mit dem außer Verbindung gesetzten Eisencyanür im Rückstande bleibt.

Das Cyanammonium entweicht schon bei + 36 R. als ein Dampf, der sich in niederer Temperatur zu einem festen Körper verdichtet. Es zersetzt sich in kurzer Zeit von selbst, wird schwarz und es scheidet sich Stickstoffkohle aus. Von Alkohol und Wasser wird dieses Salz leicht aufgelöst und erlangt in dieser Auflösung mehr Haltbarkeit. Sein Geruch ist durchdringend nach Ammoniak und Blausäure zugleich, sein Geschmack kernhaft, bitter ammoniakalisch. Es besteht aus gleichen Atomen Cyan und Ammonium.

Ein Doppelsalz aus Cyanammonium und Eisencyanür bestehend, bildet sich beim Digeriren des gepulverten Pariserblau mit Ätzammoniakflüssigkeit und freiwilliger Verdunstung der von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit. Es krystallisirt in strohgelben Krystallen, schmeckt in Wasser gelöst bitter und riecht stark nach Blausäure und Ammoniak. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyanammonium und Cyaneisen. Die Entstehung dieses Salzes, des Cyaneisenammoniums (flüchtiges Blutlaugensalz) erfolgt bei obiger Darstellungsweise auf die Art, daß sich das Eisen des Eisencyanids im Pariserblau auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt, der Wasserstoff des zersetzten Wassers aber das Ammoniak in Ammonium verwandelt, welches nun mit dem freigewordenen Cyan zu Cyanammonium zusammentritt, das Eisencyanür des Pariserblau auflöst, und mit diesem chemisch verbunden, aus der Auflösung herauskrystallisirt.

Kali hydrocyanicum. Cyanuretum Kalii. Cyankalium. Blausaures Kali.

Die Bildung des Cyankaliums durch Glühen der Stickstoffkohle mit Kali ist oben bei der Blausäure bereits erwähnt worden. Da es aber auf jene Weise nicht rein gewonnen werden kann, so bedient man sich zur Darstellung desselben des Cyaneisenkaliums und befolgt folgende Methoden: 1.) Man er-

hitze durch Erwärmen von seinem Wasser befreites Cyaneisenkalium in einer Retorte von Stabeisen, die mit einer pneumatischen Vorrichtung versehen ist, so lange bei mäßiger Rothglühhitze, als sich noch Gas entwickelt und unterhalte dieselbe Temperatur nachher noch eine Stunde lang, worauf Alles dem ruhigen Erkalten überlassen bleibt. Der Rückstand, der mit Vorsicht herauszunehmen ist, stellt eine geschmolzene schwarze Masse dar, in welcher sich weiße glänzende Theile finden, die leicht abzusondern sind und reines in Würfeln krystallisirtes Cyankalium darstellen. Die übrige fein gepulverte Masse wird hierauf in einem passenden Gefäße mit kaltem Wasser geschüttelt und die Flüssigkeit beim Ausschluß der Luft in einer Retorte verdampft. Beim ruhigen Erkalten scheidet sich dann reines Cyankalium in Würfeln aus.

2.) Man setze ein Gemenge von nahe gleichen Atomen wasserfreien kohlensauren Kalis und wasserfreien Eisencyankaliums in einem bedeckten Porcellantiegel ohngefähr 20 Minuten lang mäßiger Rothglühhitze aus. Nach gänzlichem Erkalten des Tiegels findet sich darin eine, etwas fest am Boden hängende, dunkle Substanz, die durch Behandlung mit heißem Alkohol schnell eine farblose Auflösung von Cyankalium liefert. Dieses Verfahren ist dem vorigen vorzuziehen, da nach demselben eine größere Menge Cyankalium gewonnen wird.

Das Cyaneisen des Cyankaliums wird in der Rothglühhitze zersetzt, indem es in Stickgas, Eisen und Kohle zerfällt, während das Cyankalium ungeändert bleibt und aus dem Rückstande abgesondert werden kann. Letzteres erleidet nur erst bei anfangender Weißglühhitze eine Zersetzung, bei welcher Temperatur dann aufs neue Gasentwickelung erfolgt. Beim Glühen des Kaliumeisencyanürs mit kohlens. Kali nimmt letzteres, welches zugleich zu Metall reduzirt wird, den größten Antheil des Cyans aus dem Eisencyanür auf, unter Ausscheidung von Kohlensäure, wo dann die Ausbeute an Cyankalium größer ausfällt. Die geschmolzene, das Cyankalium nebst Kohle und Eisen enthaltende Masse, darf nicht lange mit Wasser in Berührung bleiben, weil sich sonst wieder ein Antheil Cyankalium in Kaliumeisencyanür umwandelt, noch weniger aber mit heißem Wasser ausgelaugt werden, weil durch dieses die Erzeugung des letztern Salzes noch mehr begünstiget wird. Glasretorten taugen zu dieser Arbeit nicht, da in solchen die Zersetzung des Salzes nur langsam erfolgt und bei stärkerer Erhitzung das weich werdende Glas bald platzt. In flüssiger Form läßt sich Cyankalium durch Sättigung der Blausäure mit Ätzlauge darstellen; da aber der Sättigungspunkt nicht durch Pflanzenfarben bestimmt werden kann, so ist, um diesen zu treffen, zur Prüfung eine Substanz zu wählen, die wie salzsaure Talkerde durch reines Kali, nicht aber durch Cyankalium verändert wird. Wird also eine Probe der Mischung des Kali und der Blausäure durch die Lösung der salzs. Talkerde nicht mehr verändert, so ist sie als gesättigt zu betrachten. Zur leichteren Gewinnung des flüssigen Cyankaliums kann auch die Lösung des Cyancalciums dienen, die dargestellt wird, wenn man zu Pulver gelöschten Ätzkalk in wässerige Blausäure einträgt, so lange sie davon auflöst, die Flüssigkeit dann filtrirt und noch so viel freie Blausäure zusetzt, bis sie neutral geworden, d. h. bis die salzsaure

Talkerde keine Trübung mehr darin hervorbringt. Zu dieser Auflösung des Cyancalciums setze man nun so lange flüssiges kohlensaures Kali, bis der letzte Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Es hat sich jetzt durch doppelte Wahlverwandtschaft Cyankalium und kohlensaure Kalkerde erzeugt, von welcher letzteren nur die Flüssigkeit, die das erstere Salz aufgelöst enthält, abgegossen werden darf.

Das Cyankalium krystallisirt in kleinkörniger Form, besitzt einen starken alkalischen Geschmack, verbunden mit sehr starkem Nachgeschmack nach bittern Mandeln. Es reagirt auf Pflanzenfarben alkalisch, löst sich im kalten W. ohne Aufbrausen auf mit bedeutender Kälteerzeugung und ist auch im gewöhnlichen Alkohol auflöslich. Es ist ziemlich feuerbeständig, so daß es nur erst in der Weißglühhitze eine Zersetzung erfährt. Das durch unmittelbare Vereinigung des Kali mit Blausäure dargestellte flüssige Cyankalium ist eine farblose, schwach nach Blaus. riechende und gleich dem krystallisirten Salze alkalisch bitter schmeckende Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam zersetzt, schneller aber bei Zutritt der Luft und in höherer Temperatur. Das Cyankalium wird dabei, indem sich ein Antheil Wasser zersetzt, in kohlensaures Kali und kohlens. Ammoniak verwandelt. Eine Zersetzung, die auch erfolgt wenn der Luftzutritt ganz abgehalten bleibt. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Cyankaliums läßt es sich aus dieser Auflösung nicht in Krystallen darstellen; doch lassen sich in der abgedampften Salzmasse einige Salzblättchen desselben unterscheiden. Von allen Säuren, selbst der Kohlens., wird es zersetzt, die Blaus. daraus entbinden. Durch Digeriren der Auflösung dieses Salzes mit Eisenoxydul verwandelt sich das Cyankalium unter Ausscheidung von Kali in Kaliumeisencyanür und rothes Quecksilber zersetzt das in Wasser aufgelöste Cyankalium so vollständig, daß mitten aus der kalihaltigen Flüssigkeit Cyanquecksilber krystallisirt. Die Niederschläge, welche das Cyankalium in Metallauflösungen hervorbringt, sind verschieden von denen, welche das Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) hervorbringt; denn letztere sind Doppelcyanmetalle, erstere aber einfache Cyanmetalle, oder bei solchen Metallen, die kein Cyanmetall zu bilden vermögen, reine Oxyde. Die Eisenoxydulsalze und das Eisenchlorür werden von dem Cyankalium weiß als Eisencyanür gefällt; der Niederschlag wird aber, indem sich ein Antheil Eisen durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, schnell in Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) mit blauer Farbe verwandelt. Die Eisensalze, welche aus Oxydul und Oxyd bestehen, werden durch Cyankalium sogleich als Berlinerblau gefällt; dagegen aber aus reinen Oxydsalzen durch dasselbe nur reines Eisenoxydhydrat ausgeschieden wird. Von manchen Pflanzenextracten erleidet das Cyankalium beim Zusammenreiben damit unter Blausäureentwicklung eine Zersetzung.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum. Cyanuretum ferri et kalii. Kaliumeisencyanür. Eisenblausaures Kali. Cyaneisenkalium. Blutlaugensalz.

Das Cyaneisenkalium entsteht auf vielfache Weise, wenn Cyan, Kalium und Eisen mit einander in Berührung kommen. Man erhält es, wie schon

oben bei der Blausäure angegeben wurde, beim Glühen thierischer Substanzen (Stickstoffkohle) mit kohlensaurem Kali und Eisen und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser; ferner beim Digeriren einer Auflösung von Cyankalium mit Eisencyanür oder Eisenoxydulhydrat, und beim Digeriren einer Kaliauflösung mit reinem Berlinerblau. Es wird im Großen fabrikmäßig dargestellt, indem man solche thierische stickstoffhaltige Substanzen, welche leicht schmelzbar und verkohlbar sind, z. B. getrocknetes Blut, Hörner ꝛc.; oder auch aus solchen Substanzen schon bereitete Kohle mit Pottasche und einem Zusatz von Eisen in einem eisernen Gefäße so lange bei allmählig bis zum schwachen Rothglühen verstärktem Feuer glüht, bis beim Umrühren keine Flamme mehr erscheint. Die geschmolzene Masse wird jetzt ausgeschöpft noch warm in kaltes Wasser geworfen und damit wohl ausgelaugt. Die so erhaltene Lauge stellt nun die gewöhnliche Blutlauge dar. Statt der Pottasche kann man auch Salpeter zur Bereitung der Blutlauge anwenden und 3 Theile getrocknetes Blut, 1 Theil Salpeter und $\frac{1}{10}$ des angewandten Bluts Hammerschlag, innig gemengt mit einander glühen. Aus der verdunsteten Blutlauge scheidet sich beim Erkalten zuerst doppelt kohlensaures Kali aus, (welches aber nur bei Anwendung des Salpeters, nicht aber mit Pottasche, der Fall ist) nach dessen Entfernung und abermaligem Verdunsten der Lauge nach einigen Tagen dann das Cyaneisenkalium (das Blutlaugensalz) in großen, gelben, zusammenhängenden Krystallen sich ausscheidet. Enthält die Blutlauge neben dem Kaliumeisencyanür auch Cyankalium, so läßt sich letzteres in ersteres umwandeln, wenn man der Blutlauge eine Auflösung des Eisenvitriols so lange zusetzt, als die Flüssigkeit von dem sich bildenden und als ein weißer Präcipitat erscheinenden Eisencyanür auflöst. Hat man den Zweck eine Blutlauge darstellen zu wollen, die ein größeres Verhältniß Cyankalium als Kaliumeisencyanür enthalten soll, so darf nur die Bereitung ohne Zusatz von Eisen und in nicht eisernen Gefäßen geschehen. Alkohol, womit concentrirte Blutlauge behandelt wird, nimmt daraus reines Cyankalium auf; es hält aber schwer, es ihr dadurch ganz zu entziehen. Die Blutlauge enthält außer diesen beiden Cyansalzen noch viele andere Salze aufgelöst, die sich theils beim Verdampfen derselben ausscheiden und das Kaliumeisencyanür verunreinigen, theils in der Mutterlauge zurückbleiben. Das käufliche Kaliumeisencyanür ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, es sind daher die größeren, rein ausgebildeten Krystalle auszuwählen. Das unreine Salz läßt sich dadurch reinigen, daß man zu einer Auflösung desselben essigsaure Barytauflösung gießt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, die Flüssigkeit durch ein Filtrum abscheidet, zur Trockne verdunstet, die trockne Salzmasse zur Entfernung des essigsauren Kali mit Alkohol digerirt und hierauf den Rückstand mit heißem Wasser auflöst, aus welcher Auflösung beim freiwilligen Verdunsten das reine Kaliumeisencyanür in Krystallen anschießt. Im Kleinen kann das Kaliumeisencyanür durch Behandlung des reinen Berlinerblau (Pariserblau) mit einer Auflösung des ätzenden oder kohlensauren Kali dargestellt werden. Es wird nemlich in eine bis zum Sieden erhitzte Kalilauge so lange fein gepulvertes Berlinerblau (wel-

ches höchst fein zu bekommen ist, wenn die ganzen Stücke mit Branntwein getränkt werden, wo es sich gleich dem mit Wasser begossenen Kalk löscht) eingetragen, bis der zuletzt zugesetzte Antheil selbst nach fortgesetztem Kochen ungelöst liegen bleibt, die Lauge von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirt, bei gelindem Feuer bis zum Krystallisationspunkt verdampft, und an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen. Nach Ausscheidung der Krystalle ist die davon abgegossene Lauge wiederholt und so lange zu verdunsten, als sich daraus noch ansehnliche Krystalle absetzen. Sämmtliche Krystalle werden hierauf in der 4fachen Menge Wasser aufgelöst, aus der Auflösung durch Zusatz von Alkohol das Kaliumeisencyanür ausgefällt, dasselbe wieder in heißem Wasser aufgelöst, wo dann durch gelindes Verdunsten das Salz in großen Krystallen von citrongelber Farbe anschießt. Ein unreines schmutzig gefärbtes Salz läßt sich, nachdem es vorher in der Wärme zerfallen ist, durch gelindes Schmelzen in einer Retorte reinigen, die fremden Beimengungen werden zerstört und der Rückstand gibt jetzt durch Auflösen in Wasser reines krystallisirtes Salz. Ein Überschuß von Kali, der zuweilen dem Kaliumeisencyanür beigemischt ist, läßt sich durch verdünnte Essigsäure wegnehmen und das dadurch gebildete essigs. Kali mit Alkohol entfernen. Bei der Behandlung des Berlinerblaus, welches aus einer Verbindung des Eisencyanürs mit Eisencyanid besteht, wird letzteres von dem Kali in der Weise zerlegt, daß dieses seinen Sauerstoff an das Eisen abtritt, solches in Eisenoxyd verwandelt, während sich das zu Kalium reduzirte Kali mit dem Cyan zu Cyankalium verbindet, das mit dem 2ten Bestandtheil des Berlinerblaus, dem Eisencyanür, sich zu einer Doppelcyan-Verbindung vereiniget und als Kaliumeisencyanür krystallisirt. Eine andere Bereitungsart des Kaliumeisencyanürs ist die, das Berlinerblau durch Kochen mit Kalkmilch zu zersetzen, aus der Auflösung des entstandenen Calciumeisencyanürs durch Aussetzen an die Luft den überschüssigen Kalk zu entfernen, das Kalksalz durch kohlensaure Kaliauflösung zu zersetzen, wo mittelst doppelter Wahlverwandtschaft kohlensaure Kalkerde und Kaliumeisencyanür sich bilden und letzteres Salz aus der von dem Kalkniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Krystallisation abzuscheiden.

Das krystallisirte Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) enthält 12,82 pC. Wasser, und dieses ist gerade hinreichend, um durch seinen Sauerstoff das Eisen des Eisencyanürs in Eisenoxydul und das Kalium aus dem Cyankalium in Kali, das Cyan aus beiden Verbindungen aber durch seinen Wasserstoff in Blausäure zu verwandeln. Es kann daher auch im krystallisirten Zustande als blausaures Eisenoxydulkali angesehen werden. Das krystallisirte Salz gibt beim Zerreiben ein fast ganz weißes Pulver, von welcher Farbe es auch der Alkohol aus seiner Auflösung präcipitirt. Die Krystalle entlassen an einem lauwarmen Ort und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure ihr Krystallwasser, ohne die Form zu verändern, nehmen aber eine weißliche Farbe an. In der Rothglühhitze erleidet, wie schon bei Cyankalium erwähnt wurde, das Salz eine theilweise Zersetzung, indem das Eisencyanür in Stickgas, Kohle und Eisen zerfällt, das Cyankalium aber erst in der Weißglühhitze zerstört wird.

Es wird von 4 Th. kaltem und von 2 Th. heißem Wasser aufgelöst, die Auflösung ist gelb; im Alkohol ist es dagegen völlig unlöslich, daher es von demselben aus der concentrirten wässrigen Auflösung gefällt wird. Am Lichte erleidet es im krystallisirten oder zerriebenen Zustande langsam eine Zersetzung; es nimmt eine grünliche Farbe an und hinterläßt dann beim Auflösen ein blaues Pulver. Schneller erfolgt die Zersetzung des durch Alkohol gefällten pulverigen Salzes, und am schnellsten zersetzt sich die wässrige Auflösung desselben, selbst am trüben Tageslichte; im Finstern findet dagegen nicht die geringste Veränderung statt. Im wasserfreien Zustande ist dieses Doppelsalz zusammengesetzt aus 1 At. Eisencyanür und aus 2 Cyankalium. Es ist ein sehr empfindliches Reagens auf die meisten Metallauflösungen, indem es durch ganz eigenthümliche und von verschiedenen Metalloxyden ganz verschieden gefärbte Niederschläge das Daseyn derselben zum Theil in ihren leisesten Spuren anzeigt. Diese Niederschläge sind sämmtlich Doppelsalze, die aus dem Metall der Auflösung, welches das Cyan des Cyankaliums aufgenommen und dagegen seinen Sauerstoff und Säure an das Kali übertragen hat, und aus dem Eisencyanür, welches in die neue Cyanverbindung mit eingegangen, bestehen. Es schlägt die Eisenoxydulsalze weiß, die Eisenoxydsalze aber blau nieder. Der weiße Niederschlag (einfach Cyaneisen) geht in Berührung mit Luft schnell in Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) über. Aus der alkalischen Auflösung des Eisens wird letzteres durch dieses Reagens nicht gefällt, so wie es auch noch mehrere Verbindungen des Eisens gibt, die davon keine Veränderung erfahren. Ferner ist auch zu beachten, daß, wenn Cyaneisenkalium zu einer Auflösung gesetzt wird, die keine Spur Eisen enthält, sich unter Mitwirkung der Luft nach einiger Zeit eine erst grünliche, dann ins Blaue übergehende Färbung zeigt, die von Zersetzung des Reagens selbst herrührt. Auf die Kupfersalze reagirt das Blutlaugensalz noch empfindlicher, als auf die Eisensalze; es bringt nemlich mit denselben selbst bei 50000facher Verdünnung noch eine röthliche Färbung und bei nur etwas stärkerer Concentration einen rothbraunen Niederschlag hervor. Die Kupferoxydulsalze werden weiß, schnell ins Rosenrothe übergehend niedergeschlagen.

Das reine Blutlaugensalz muß sich völlig im W. auflösen, und die Auflösung darf beim Zusatz von Salzsäure keinen blauen Niederschlag absetzen; nur erst wenn die Mischung 24 Stunden gestanden hat, wird ein unbedeutender blauer Niederschlag entstehen. Beim Übergießen der Krystalle mit Salzsäure entsteht aber selbst bei völliger Reinheit des Salzes eine blaue Färbung derselben. Ein Beweis der Reinheit des Salzes von Schwefels. und Salzsäure ist, daß der durch Silbersalpeter entstandene Niederschlag in Salpetersäure vollkommen auflöslich ist.

Argentum hydrocyanicum. Cyanuretum Argenti. Cyansilber. Blausaures Silber.

Das Cyansilber wird durch Fällen der Auflösung des schwefelsauren — oder salpetersauren Quecksilberoxyds mit Blausäure oder mit einem Cyanal-

kalimetall erhalten. Es fällt als ein weißer, käsiger, geschmackloser Niederschlag, ganz wie Chlorsilber, nieder. Es entsteht ferner, wenn man manche Silbersalze, welche durch organische Säuren gebildet sind, in Salpetersäure auflöst, die Auflösung zum Kochen erhitzt, wo dann nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag entsteht, der Cyansilber ist, der aber bei fortgesetzter Einwirkung der Salpeters. wieder verschwindet. Das Cyansilber ist unlöslich im Wasser, löslich im Ammoniak und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Getrocknet entbindet sich daraus in mäßiger Wärme Cyan unter Rücklassung metallischen Silbers. Bei abgehaltener Luft jedoch erhitzt, entbindet es nach Gay-Lussac blos einen Theil seines Cyans und schmilzt zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten mit grauer Farbe erstarrt. Das Cyansilber bildet mit andern Cyanmetallen, ähnlich dem Cyaneisen, Doppelcyan-Verbindungen.

Ferrum hydrocyanicum. Cyanuretum ferri cum Cyaneto ferri. Cyanureto-Cyanetum ferri. Eisencyanürcyanid. Blausaures Eisen. Berlinerblau.

Das Cyan verbindet sich mit dem Eisen in 2 Verhältnissen; die dem Oxydul entsprechende Verbindung wird mit dem Namen Cyanür, die andere dagegen, dem Oxyd entsprechende, mit der Benennung Cyanid bezeichnet. Beide Cyaneisensalze verbinden sich mit einander zu Berlinerblau.

Das Eisencyanür (einfach Cyaneisen) wird erhalten durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyduls mit Cyankalium bei Ausschluß der Luft als ein weißer Niederschlag, desgleichen auch beim Zusammenbringen der wäßrigen Blausäure mit reinem oxydfreiem Eisenoxydulhydrat. Es nimmt an der Luft liegend unter Aufnahme von Sauerstoff eine blaue Farbe an, indem $\frac{2}{3}$ desselben sich in Cyanid und Eisenoxyd verwandeln, die mit dem unzersetzten Eisencyanür sich zu Berlinerblau verbinden. Das Eisencyanür ist mit sehr vielen andern Cyanmetallen vereinbar und alle durch Blutlaugensalz gefällte Cyanmetalle sind solche Doppelverbindungen. Das Eisencyanid kann nicht isolirt dargestellt werden, bildet aber, wie eben erwähnt, mit dem Cyanür verbunden, das reine Berlinerblau, auch Pariserblau genannt. Die gewöhnlichste Darstellung des Berlinerblaus ist die, daß man die Auflösung irgend eines Eisensalzes mit einer Auflösung des Blutlaugensalzes vermischt, wo vermöge doppelter Zersetzung entweder gleich gebildetes Berlinerblau niederfällt (wenn man eine Eisenoxydsalzauflösung anwendet), oder doch solches aus dem anfangs weißen Niederschlag (Eisencyanür) bei Luftzutritt allmählig entsteht (wenn man Eisenoxydulsalz anwandte). Ausserdem aber bildet sich auch Berlinerblau beim Zusammenbringen der Blausäure mit Eisenoxydul-Oxyd. Das Berlinerblau wird fabrikmäßig im Großen bereitet durch Fällen des Eisenvitriols mit Blutlauge oder, wenn man sogenann-

tes Pariserblau darstellen will, durch Fällen des Eisensalzes mit einer Auflösung des gereinigten Blutlaugensalzes. Das durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mit Blutlaugensalz bereitete Pariserblau ist zwar, feucht, von schön blauer Farbe, trocken aber, tief dunkelblau, von muschlig glänzendem Bruch, giebt einen grau schwärzlichen Strich und vertheilt sich nicht im Wasser, wie es beim käuflichen der Fall ist. Man erhält indessen nach Liebig ein dem käuflichen Pariserblau an Schönheit der Farbe gleichkommendes Präparat, wenn das zur Bereitung dienende Eisensalz neben dem Oxydsalze noch eine gewisse Quantität Oxydulsalz enthält. Liebig giebt hierzu folgende Vorschrift: Man nimmt auf 10 Theile Kaliumeisencyanür 11 Theile Eisenvitriol. Man löst letzteres in viel Wasser auf und theilt die Auflösung in 2 Hälften. Zu der einen Hälfte setzt man 2 Th. Salzsäure und schüttet nun langsam eine Auflösung von Chlorkalk hinzu, bis das darin enthaltene Eisenoxydul vollkommen oxydirt ist; man mischt nun diesen Theil der Flüssigkeit mit der übrigen Auflösung von Vitriol und schlägt, wie gewöhnlich, durch das Kaliumeisencyanür nieder. Der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen, die feuchte Masse mit Gummiwasser oder mit einer Auflösung von gerösteter Stärke angerührt, alsdann gepreßt und bei erhöheter Temperatur in einem geheitzten Zimmer getrocknet.

Das zum medizinischen Gebrauch bestimmte Eisencyanürcyanid wird aber aus einem Eisenoxydsalze durch Fällen mit Blutlaugensalz dargestellt. Man löse eine beliebige Menge reines schwefelsaures Eisenoxydul in einer hinreichenden Menge heißen destill. Wassers auf, erhitze die Auflösung in einem gläsernen Kolben bis zum Sieden und setze derselben in kleinen Antheilen reine Salpetersäure hinzu, so lange als noch ein Aufbrausen, von sich entwickelndem Salpetergas herrührend, entsteht. Das Oxydul des Eisenvitriols hat sich hierbei auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure in Oxyd verwandelt; da aber das Oxyd zur Salzbildung mehr Säure erfordert, als das Oxydul, so scheidet sich ein Theil des Oxyds ab, und es muß jetzt zu der mit Salpetersäure behandelten Auflösung in kleinen Portionen so viel Schwefelsäure hinzugefügt werden, als erforderlich ist, um das ausgeschiedene Oxyd aufzulösen. Die entstandene dunkelbraunrothe Auflösung von schwefels. Eisenoxyd wird nach gehöriger Verdünnung mit Wasser mit einer Auflösung von Blutlaugensalz so lange versetzt, als noch ein dunkelblauer Niederschlag entsteht, letzterer zu wiederholten Malen mit heißem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und an warmer Luft getrocknet.

Zur Darstellung des gewöhnlichen Berlinerblaus wird eine mit Alaun versetzte Auflösung des Eisenvitriols mittelst Blutlauge gefällt, wo dann gleichzeitig sich Alaunerde ausscheidet und dem Präcipitat beimengt. Hierdurch vermehrt sich nicht nur die Menge des Berlinerblaus, sondern dasselbe erlangt auch wegen der glänzenden Weiße der Alaunerde eine erhöhte Farbe, wodurch es sich zur Malerei geschickter zeigt. Wenn jedoch nicht alles freie Kali in der Blutlauge durch die freie Säure des Alauns gesättigt wird, so fällt dann immer auch ein Theil Eisenoxyd nieder, welches, mit dem blauen Präcipitat

gemischt, demselben ein grünliches Ansehen ertheilt. Dann ist fast immer in der Blutlauge ein Schwefelalkalimetall befindlich, das gleichzeitig mit dem Eisenvitriol Schwefeleisen erzeugt, welches dem Niederschlag eine noch schmutzigere Farbe gibt, sich aber durch anhaltendes Waschen mit Wasser in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt und fortschaffen läßt. Schneller wird es durch Säurezusatz entfernt.

Der Vorgang bei der Berlinerblaubildung beruht darauf, daß beim Zusammenkommen eines Oxydsalzes mit Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) das Kalium den Sauerstoff des Oxyds und die mit demselben verbundene Säure aufnimmt und dafür an das Eisen das Cyan und Eisencyanür entläßt, welche Stoffe, mit einander verbunden, die blaue Substanz darstellen. Bei Anwendung eines Oxydulsalzes zur Darstellung des Berlinerblaus ist der Erfolg darin abweichend, daß durch das Blutlaugensalz einfaches Cyaneisen (Eisencyanür) präcipitirt wird, welches aber, an der Luft liegend, durch Oxydation eines Antheils Eisen in Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) übergeht.

Das reine Berlinerblau besitzt eine dunkelblaue Farbe, welche jener der besten Indigosorten weder an Schönheit noch Intensität oder Kupferglanz nachsteht, ist spröde, geschmack- und geruchlos, viel schwerer als Wasser, unauflöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ölen, verdünnten Säuren, verbindet sich aber mit Vitriolöl zu einer weißen kleisterartigen Masse, aus welcher es durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Dem Einfluß der Luft ausgesetzt, färbt es sich mit der Zeit grün, durch Bildung von Eisenoxydhydrat unter Zersetzung von etwas Cyan und ist so sehr hygrometisch, daß es sich in einem concentr. Schwefelsäure haltenden luftleeren Raume nicht bei gewöhnlicher Temperatur austrocknen läßt. Gut getrocknetes Berlinerblau entzündet sich bei geringem Erhitzen an der Luft und verbrennt wie Zunder unter Entwickelung von Cyanammonium und kohlens. Ammoniak zu Eisenoxyd. In einem verschlossenen Destillirapparate erhitzt, entwickelt sich daraus Wasser, Cyanammonium, kohlens. Ammoniak, Blausäure, aber keine Spur von Öl; im Rückstande bleibt eine eisenhaltige kohlige Masse, welche noch heiß an die Luft gebracht, sich wie ein Pyrophor entzündet. Durch concentrirte Salpetersäure und Vitriolöl wird es in der Hitze zerstört; wäßriges Chlor färbt es grün und concentrirte Salzsäure entzieht ihm Eisen. Kommt es mit Schwefelwasserstoff oder Zinnfeile oder gepulvertem Eisen und Wasser in verschlossenen Gefäßen in Berührung, so entziehen diese Substanzen dem Berlinerblau einen Antheil Cyan und verwandeln es in Eisencyanür. Alkalien, so wie das Quecksilberoxyd, zerlegen das Berlinerblau auf die Weise, daß Kaliumeisencyanür oder Cyanquecksilber und Eisenoxyd entstehen. Die Bestandtheile des Berlinerblaus sind 1 At. Eisencyanür, 2 At. Eisencyanid und 3 At. Wasser; ohne letzteres kann es nicht dargestellt werden.

Das Berlinerblau kann sich mit Kaliumeisencyanür verbinden; Berzelius fand daß 2, wenn nicht 3 solcher Verbindungen existiren, von denen die eine in Wasser unlöslich ist, die bei den andern sich aber darin mit schön dun-

kelblauer Farbe auflösen. Mosander hat gezeigt, daß das Kaliumeisencyanür die Salze verschiedener Oxyde in der Art niederschlägt, daß wirklich 3fache Salze gebildet werden, wodurch nun die Ursache der Gegenwart des Kaliumeisencyanürs im Berlinerblau erklärt wird. Berlinerblau, welches aus einer Auflösung von Eisenchlorid, ohne vollständige Zersetzung derselben, gefällt wird, enthält, auch nach gelinder Digestion des Niederschlags mit der Flüssigkeit, Kaliumeisencyanür. Dieses wird beim Auswaschen nur sehr langsam weggeführt; das Waschwasser färbt sich beim Hindurchgehen gelb, dadurch, daß sich das gefällte Kalium-Doppelsalz oxydirt, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft im Wasser etwas Eisenoxyd bildet, und das Wasser rothes Kaliumeisencyanid auflöst; das Waschwasser trübt nicht Eisenoxydsalze, aber von Oxydulsalzen wird es sogleich blau. Setzt man das Auswaschen lange genug fort, so wird das Kaliumsalz ausgezogen, das Berlinerblau bleibt mit seinem ursprünglichem Ansehen zurück, und in seiner Asche findet sich alsdann kein kohlensaures Kali. Berlinerblau lange Zeit mit Wasser übergossen wird selbst bei + 40 — 80 nicht in Eisenoxyd verwandelt. Bleibt es aber im feuchten Zustand lange dem unmittelbaren Zutritt der Luft ausgesetzt, so beginnt eine Zersetzung darin, wobei sich zugleich die gewöhnlichen braunen Producte von der Zersetzung des Cyans im Wasser bilden.

Nach Berzelius sind 2 Arten Berlinerblau zu unterscheiden, ein basisches und ein neutrales Eisencyanürcyanid. Das erstere bildet sich aus dem weißen Eisencyanür, welches aus den Eisenoxydulsalzen durch Blutlaugensalz gefällt wird bei Luftzutritt; dagegen letzteres unmittelbar als blauer Niederschlag durch Fällen von Eisenoxydsalzen mit Blutlaugensalz entsteht. Das gewöhnliche Berlinerblau, obgleich aus einem Eisenoxydulsalz dargestellt, ist jedoch nicht basisch, indem ihm durch das Auswaschen mit verdünnten Säuren das Eisenoxyd entzogen wurde. Das käufliche Berlinerblau ist immer mit vielen fremdartigen Stoffen verunreiniget, gewöhnlich auch mehr oder weniger zur Vermehrung der Masse noch absichtlich mit Stärkmehl versetzt. Das letztere gibt sich zu erkennen, wenn man das Berlinerblau mit Wasser auskocht, wo der Absud eine schleimige Beschaffenheit zeigt. Das zum Arzneigebrauch bestimmte Eisencyanürcyanid muß aus reinen Materialien bereitet werden; man prüft es auf seine Reinheit durch Digestion mit verdünnten Säuren, die aus dem reinen Präparat nichts auflösen.

Die schon oben bei der Blausäure erwähnte Verbindung des Eisencyanürs mit Blausäure, die entsteht, wenn dem Kaliumeisencyanür durch eine wässerige Säure das Kalium entzogen wird, ohne daß eine höhere Temperatur mit einwirkt, stellt eine eigene Säure dar, die den Namen Eisenblausäure erhalten hat. Sie läßt sich im isolirten Zustande darstellen, wenn man eine wässerige Lösung von Kaliumeisencyanür mit der entsprechenden Menge Weinsteinsäure zerlegt. Der erzeugte Weinstein fällt nieder, und die Eisenblausäure bleibt aufgelöst; durch schnelles Abdampfen des Filtrats unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure krystallisirt die Säure in farblosen durch-

sichtigen Krystallen, die sehr deutlich rein sauer schmecken. Sowohl die krystallisirte Säure, als ihre Auflösung zersetzt sich an der Luft und beim Erhitzen, Berlinerblau scheidet sich aus und Blausäure wird frei. Sie sättigt die basischen Oxyde vollkommen, mit ihnen Cyaneisenmetalle und Wasser bildend, welches letztere entweder sich ganz ausscheidet, oder als Krystallwasser mit dem Cyanid verbunden bleibt. Die Auflösungen der Eisenoxydsalze fällt sie dunkelblau und schlägt die meisten Erzmetalloxyde aus ihren Auflösungen nieder. Sie besteht aus 1 At. Eisencyanür und 2 At. Blausäure.

Auch das Eisencyanid verbindet sich mit der Blausäure zu einer eigenthümlichen Säure, die aus 1 At. Eisencyanid und 1 ½ At. Blausäure besteht. Sie führt den Namen rothe Eisenblausäure und unterscheidet sich von der farblosen Eisenblausäure in ihrem Verhalten gegen die Eisensalze; sie wirkt nemlich nicht auf die Eisenoxydsalze, wohl aber und sehr ausgezeichnet auf die Eisenoxydulsalze, die sie so dunkelblau niederschlägt, wie die Eisenoxydsalze von der farblosen Eisenblaus. gefällt werden; sie ist daher für die Eisenoxydulsalze das empfindlichste Reagens. Man stellt sie aus dem rothen Eisencyanblei dar, welches man durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Beim Abdampfen ihrer wässerigen Auflösung krystallisirt sie in bräunlichgelben nadelförmigen Krystallen, die einen säuerlich herben Geschmack besitzen und in Wasser aufgelöst Lakmus stark röthen. Diese Säure sättigt die Basen gleich der gewöhnlichen Eisenblaus. und bildet mit ihnen Eisencyanidmetalle und Wasser. Das rothe Kaliumeisencyanid läßt sich darstellen, wenn man durch eine Auflösung des Kaliumeisencyanür so lange reines Chlorgas leitet, bis die Flüssigkeit Eisenchlorid, überhaupt Eisenoxydsalze, nicht mehr blau fällt. Das Chlor verbindet sich mit einem Theil Kalium zu Chlorkalium, das frei gewordene Cyan aber sogleich mit dem Eisencyanür, dieses in Eisencyanid umwandelnd, welches nun mit dem übrigen Antheil Cyankalium sich zu Kaliumeisencyanid vereinigt, das in der Flüssigkeit aufgelöst ist und sich daraus beim langsamen Verdampfen in gelbrothen Krystallen, die beim Umkrystallisiren schön rubinroth erscheinen, ausscheidet. Brom äußert auf das Kaliumeisencyanür dieselbe Wirkung wie das Chlor, daher sich das Kaliumeisencyanid nach Löwig auch leicht auf die Weise darstellen läßt, daß man zu 2 Unzen in Wasser gelöstem krystallisirtem Kaliumeisencyanür 3 Drachmen Brom fügt, die Flüssigkeit in hohen Gläsern abdampft und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. Diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser, schmecken schwach zusammenziehend salzig und lösen sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher Alkohol, da dieser nur eine geringe Menge davon auflöst, fast alles Salz in sehr kleinen Krystallen als eine rothbraune Masse fällt. Die Auflösung des Salzes schlägt die Eisenoxydul- und Oxydulorydsalze blau nieder, gibt aber mit Eisenoxydsalzen nur eine braune Flüssigkeit. Es ist ein sicheres Reagens auf die Eisenoxydsalze, die damit, sind sie völlig oxydulfrei, keinen blauen Niederschlag hervorbringen dürfen. Durch Vermischen einer salpetersauren Bleioxydauflösung mit einer Lösung des rothen Kaliumeisencyanids läßt sich rothes Eisencyanblei darstellen.

Hydrargyrum hydrocyanicum. Cyanetum hydrargyri. Cyanquecksilber. Blausaures Quecksilber.

Es gibt 2 Methoden das Cyanquecksilber darzustellen: 1.) Man übergieße fein zerriebenes rothes Quecksilberoxyd in einem zu verschließenden Glase mit so viel wässeriger Blausäure als zur Auflösung desselben erforderlich ist, bis nemlich nach anhaltendem Schütteln der Mischung der Blausäuregeruch nicht mehr verschwindet. Da der rothe Präcipitat gewöhnlich eine geringe Spur Eisen enthält, so findet sich dann ein geringer blauer Niederschlag am Boden des Glases abgesetzt, von welchem die Flüssigkeit durch Filtriren zu trennen ist. Aus dieser scheidet sich dann nach behutsamen Verdunsten das Cyanquecksilber in schönen weißen Krystallen aus. Nach Buchners sehr zweckmäßiger Vorschrift (Repert. d. Ph. XXXIX. S. 107) wird die aus 12 Unz. Blutlaugensalz mit 8 Unz. Vitriolöl, das zuerst mit seinem gleichen Gewichte Wassers verdünnt worden ist, entwickelte Blaus. in einen mit Wasser angefüllten Kolben geleitet, auf dessen Boden sich 8 Unzen rothes Quecksilberoxyd befinden, welches die übergehende Blausäure bindet. Der Kolben ist öfters abzunehmen, und nachdem er mit einem Korke sogleich verschlossen worden, so lang umzuschütteln, bis alle freie Blausäure verschwunden ist. Sollte die anfangs genommene Menge Quecksilberoxyds nicht genügen, so bringe man davon eine neue hinreichende Menge in die Vorlage.

2.) Man koche 2 Theile gutes fein gepulvertes Pariserblau mit 3 Theilen Quecksilberoxyd und 8 Theilen Wasser so lange, bis das Gemenge eine helle gelbbraune Farbe erhält, filtrire die Flüssigkeit und verdunste solche in einer Glas- oder Porcellanschale bis zur völligen Trockne. Den Rückstand löse man wieder in heißem dest. Wasser auf, verdampfe bis zum Krystallisationspunkt, wo dann beim Erkalten das Cyanquecksilber in schönen weißen 4seitigen Prismen anschießt, die völlig eisenfrei sind, da während des Abdampfens alles Eisen sich vollständig ausscheidet.

Bei dieser Darstellung des Cyanquecksilbers zerlegen sich das Quecksilberoxyd und Cyaneisencyanürcyanid (Pariserblau) gegenseitig schnell, indem das Cyan des Eisencyanids sich mit dem Quecksilber zu Cyanquecksilber verbindet, der Sauerstoff des Quecksilbers aber das Eisen des Cyaneisens in Eisenoxyd verwandelt. Beim Abdampfen des Quecksilbersalzes zur Trockne scheidet sich nach Liebig (Geigers Magaz. XXXIII. S. 41) das Eisencyanür von dem Cyanquecksilber, und letzteres wird durch Auflösen des Rückstandes in dest. W. und Krystallisiren eisenfrei erhalten. Der Eisengehalt der Cyanquecksilberauflösung kann auch entfernt werden, wenn die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Lauge noch mit etwas Quecksilberoxyd digerirt oder gekocht wird; es entsteht aber hierbei basisches Quecksilbercyanid, und man muß dann noch so lange freie Blausäure zusetzen, bis es damit gesättigt ist, d. h. bis es den Geruch der Blausäure nicht mehr zerstört.

Das neutrale Cyanquecksilber bildet weiße, an den Kanten durchscheinende oder durchsichtige Säulen oder 4seitige Prismen, ist luftbeständig, ohne

Geruch, schmeckt aber äußerst widerlich metallisch, zugleich der Blausäure ähnlich und wirkt innerlich genommen, giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 8 Theilen W. auf; die Auflösung wird durch keine Sauerstoffsäure, auch durch kein Alkali, überhaupt durch keine oxydirte Base zerlegt, wohl aber von den Wasserstoffsäuren und von metallischem Eisen. Aus dem Cyanquecksilber stellte Scheele mittelst metallischem Eisen und Vitriolöl die wäßrige Blausäure zuerst dar, indem er die durch Kochen eines Gemenges von Berlinerblau und rothem Quecksilber erhaltene Auflösung von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und Vitriolöl so lange schüttelte, bis alles Quecksilber metallisch gefällt war, und dann von der Flüssigkeit den vierten Theil abdestillirte. Der Wasserstoff, der sich bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisen entwickelt, tritt hier an die Stelle des Quecksilbers, schlägt dieses nieder und verbindet sich mit dem Cyan zu Blausäure. In Alkohol ist das Cyanquecksilber unlöslich; beim Erhitzen für sich zerfällt es in Cyan und metallisches Quecksilber. Das Cyanquecksilber ist als rein anzusehen, wenn es vollkommen weiß, nicht gelblich erscheint, und seine Auflösung auf Zusatz von Salzsäure nicht blau gefärbt oder niedergeschlagen wird. Das basische Cyanquecksilber krystallisirt in Nadeln und fordert zur Auflösung weniger als 8 Th. Wasser, ist daher leicht vom reinen neutralen Salz zu unterscheiden.

Acidum carbonicum. Acidum aëreum. Aër fixus. Kohlensäure. Luftsäure. Fixe Luft.

Die Kohlensäure ist überaus reichlich auf unserm Erdball verbreitet und wird fortwährend erzeugt. So bildet sie sich beim Verbrennen aller organischen Substanzen, bei der Respiration, bei der Gährung, bei der Reduction der Metalloxyde durch Kohle und beim Verpuffen der salpetersauren oder chlorsauren Salze mit Kohle. Die Natur bietet uns diese Säure in drei verschiedenen Zuständen dar: 1.) als Gas, in diesem Zustande macht sie einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, dringt an manchen Orten, wie z. B. in der Dunsthöhle zu Pyrmont und in der Hundsgrotte unweit Neapel aus dem Inneren der Erde und kommt als böse Wetter in vielen Schächten und tiefen Kellern vor. 2.) In Wasser aufgelöst ist sie fast in jedem Quellwasser, am reichlichsten jedoch in den von ihr sogenannten Säuerlingen und dann auch in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, als Wein, Bier u. s. w. enthalten, und 3.) im konkreten Zustande an Basen, vorzüglich in ungeheurer Menge an Kalk, mit diesem ganze Gebürgsmassen darstellend, gebunden.

Mannigfaltig ist daher auch die Art, wie die Kohlensäure dargestellt werden kann. Gewöhnlich dienen uns zur Gewinnung derselben die kohlensauren Kalkerden, als Kalkspath, Marmor, Kreide, woraus sie entweder durch bloses Glühfeuer, oder noch leichter, indem man diese Substanzen mit einer andern Säure übergießt, entwickelt wird.

Man schütte in eine Entbindungsflasche mit 2 Mündungen gröblich zerstoßene Kreide, passe in die eine Öffnung eine Gasleitungsröhre dicht ein und

gieße durch die andere allmählig verdünnte Schwefelsäure in die Flasche, die nach jedesmaligem Hinzuschütten der Säure genau verschlossen werden muß. Das kohlensaure Gas wird sich sogleich unter lebhaftem Aufbrausen entwickeln, welches man in mit warmem W. gefüllten Flaschen auffängt, nachdem man zuvor so viel Luft, als der Inhalt der Gefäße ausmacht, hat entweichen lassen, und die Flaschen noch unter Wasser mit einem passenden Kork luftdicht verschließt. Die Schwefels. tritt ihrer größeren Verwandtschaft wegen zur Kalkerde und treibt die Kohlensäure gasförmig aus, die, da sie vom warmen Wasser nur unbedeutend aufgenommen wird, selbiges aus den Flaschen verdrängt und sich an dessen Stelle begibt. Da der erzeugte Gyps in der Entbindungsflasche den noch unzersetzten kohlens. Kalk bald bedeckt, so daß die frisch zugegossene Säure nicht zu diesem gelangen kann, so muß die Mischung von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt werden. Am leichtesten läßt sich das Gas aus gährenden Flüssigkeiten auffangen. Man darf nur mit einem gewöhnlichen Trinkglase über ein nicht ganz volles Faß mit gährendem Bier hinfahren, so drückt die über der gährenden Masse ausgebreitete kohlensaure Luft die atmosphärische Luft heraus und tritt an ihre Stelle.

Das kohlensaure Gas verbindet sich mit dem Wasser durch anhaltendes Schütteln. Je kälter das Wasser ist, desto mehr Kohlensäure kann es aufnehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck nimmt es sein gleiches Volumen Gas auf. Durch einen künstlich verstärkten Druck läßt sich eine ungleich größere Menge kohlens. Gas mit dem W. verbinden, welche bis zum 5fachen Volumen des Gases steigen kann. Je heißer das Wasser dagegen ist, desto weniger ist es fähig, kohlens. Gas zu verschlucken, so daß kochendes W. gar nichts mehr davon aufnimmt, und durch Kochen alle Kohlensäure aus dem W. ausgetrieben wird. Hingegen ist bis zur Festigkeit erstarrtes Wasser auch unfähig, kohlensaures Gas aufzunehmen, und durch Frost wird alle Kohlensäure wieder aus dem Wasser ausgetrieben. Auch in der mittleren Temperatur zeigt die Kohlensäure keine große Neigung, mit dem W. verbunden zu bleiben; denn es entweicht schon daraus, wenn das W. der freien atmosphärischen Luft mit großer Oberfläche ausgesetzt wird. Desgleichen entweicht auch die Kohlensäure aus dem W., wenn andere feste Körper, z. B. Zucker, Salze, darin aufgelöst werden. Die Auflösung des kohlensauren Gases in Wasser (Acidum carbonicum liquidum) wird erhalten, wenn man in mit eiskaltem Wasser gefüllte Flaschen so viel kohlensaures Gas eintreten läßt, bis $\frac{2}{3}$ des Wassers herausgetrieben sind, die Flaschen noch unter Wasser verschließt und tüchtig schüttelt, wobei der Stopser öfters gelüftet werden muß, um den entstandenen luftleeren Raum mit atmosphärischer Luft zu ersetzen. Oder man taucht mit kohlensaurem Gas gefüllte Flaschen mit abwärtsgekehrter Öffnung unter reines Wasser und stellt sie 24 Stunden an einen kühlen Ort, die Luft wird vom Wasser eingesaugt; dieses steigt in die Flaschen und wandelt sich in kohlensaures um, welches wohl verschlossen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden muß. Zum medizinischen Gebrauch wird das kohlensaure Wasser am besten mit einer durch die geistige Gährung er-

zeugten Kohlensäure dargestellt, weil die aus Kreide erhaltene einen unangenehmen Beigeschmack hat.

Das kohlensaure Gas ist farblos und elastisch, wie die atmosphärische Luft, besitzt einen schwach säuerlichen Geruch und Geschmack, röthet befeuchtetes Lakmuspapier, das aber, an der Luft liegend, die frühere blaue Farbe, indem die Kohlensäure entweicht, bald wieder erhält. Es ist von größerer sp. Schwere, als die atmosphärische Luft; eine Seifenblase, welche in ein mit kohlensaurem Gas angefülltes Gefäß fällt, prallt zurück, wie ein Ball, und scheint auf nichts zu ruhen. Man kann es aus einem Gefäß in ein anderes, das man darunter hält, gießen; legt man ein Thier, z. B. eine Maus, auf den Boden des letztern, so stirbt es, wenn das Gas hinunterfließt, unter Zuckungen; gießt man das Gas auf ein brennendes Licht, so verlöscht es. Die Kohlensäure verhält sich jedoch in diesem Falle nicht wie Öl und Wasser, sondern wie eine concentrirte Zuckerauflösung, oder wie Schwefelsäure, zum Wasser; denn eine Zeit lang mit atmosphärischer Luft in Berührung, verbreitet sich die Kohlens. ganz gleichmäßig in derselben, eben so wie die Zuckerauflösung in Wasser, wenn man sie damit umrührt. Da die Kohlensäure sich in großer Menge bei der geistigen Gährung gasförmig entwickelt, so sind solche Orte, wo sich bedeutende Quantitäten gährender Flüssigkeiten befinden, nur mit großer Vorsicht zu betreten. Bei einem Druck von 40 Atmosphären verliert das kohlens. Gas den gasförmigen Zustand, sich in eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit verwandelnd, die aber bei geringer Temperaturerhöhung explodirend wieder Gasform annimmt. Dabei erzeugt sich so viel Kälte, daß die Kohlensäure selbst fest wird. Diese feste S. ist weiß, flockig, erhält sich während einiger Minuten an der Luft und verdampft allmählig. Das kohlensaure Wasser hat den stechend säuerlichen Geruch des Gases, und einen prickelnden erfrischenden angenehm säuerlichen Geschmack. Sowohl die gasförmige als wäßrige Kohlensäure fällt aus Kalk-, Baryt- und Strontianwasser die aufgelösten Erden als kohlensaure im W. unauflösliche Salze. Mehr zugesetzte wäßrige Säure oder in die Flüssigkeit hineingeleitetes kohlensaures Gas löst die kohlens. Erden wieder auf, die aber, wenn die Auflösung der Luft ausgesetzt bleibt, indem sich die Kohlensäure verflüchtiget, aufs neue zu Boden fallen. Dies geschieht auch durch zugesetztes Kalkwasser oder Ätzammoniakflüssigkeit, die sich mit dem Auflösungsmittel, der Kohlensäure, verbinden. In den meisten Brunnenwässern kommt der Kalk auf diese Art aufgelöst vor. Das kohlensaure Gas, selbst wenn es auf trocknem Wege durch bloßes Glühen aus Kreide entbunden und über Quecksilber aufgefangen worden, enthält immer Wasser aufgelöst, so daß zu seiner Entstehung Wasser nothwendig zu seyn scheint. So gibt auch kohlensaure Baryterde beim Glühen nur anfangs kohlens. Gas; dann hört die Entwicklung desselben, selbst bei stärkerer Hitze auf; sobald man aber Wasserdunst hinzutreten läßt, fängt die Entbindung des Gases von neuem an. Das kohlens. Gas ist ein wirksames Mittel, organische Substanzen gegen die Fäulniß zu schützen und die bereits angefangene zu hemmen. Wasserstoffgas, Schwefel und Phosphor ha-

ben keine Wirkung auf die Kohlensäure; sie bleiben daher im kohlens. Gas ungeändert und ändern auch ihrerseits das kohlens. Gas nicht. Beim Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft wird das Volumen dieser Gasarten nicht verändert, woraus folgt, daß Alles, was das kohlensaure Gas mehr, als ein gleiches Volumen Sauerstoffgas, wiegt, Kohlenstoff ist. 100 Theile Kohlenstoff nehmen 265,23 Sauerstoff auf; 100 Theile Kohlensäure bestehen dem Gewichte nach aus 72,62 Sauerstoff und 27,38 Kohlenstoff. Nach Atomen verbindet sich 1 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlensäure. Die Kohlensäure wird in ihre Bestandtheile zerlegt, wenn sie mit erhitztem Kalium oder Natrium in Berührung kommt; diese beiden Metalle entziehen ihr unter Ausscheidung der Kohle sämmtlichen Sauerstoff und gehen zum Theil in kohlensaure Salze über. Desgleichen erleidet die an Kalkerde gebundene Kohlensäure eine Zersetzung, wenn kohlensaure Kalkerde und Phosphor in einer Glasröhre der Glühhitze ausgesetzt werden; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff, der Kohlenstoff wird frei, so daß man nachher phosphorsaure Kalkerde und Kohle findet.

Die Kohlensäure verbindet sich mit den meisten Basen zu kohlensauren Salzen. Von der wäßrigen Säure werden nur einige Metalle angegriffen, und man muß, wenn eine Verbindung erfolgen soll, bei den meisten das Metall im oxydirten Zustande mit der Säure in Berührung bringen oder das Oxyd mittelst doppelter Verwandtschaft mit Kohlensäure vereinigen, indem man seine Auflösung in einer anderen Säure mit einem kohlens. Alkali zersetzt. Mit Ausnahme der kohlens. Alkalien, die sich in 3 bestimmten Verhältnissen mit der Kohlensäure verbinden, sind die übrigen kohlensauren Salze in Wasser schwer oder ganz unauflöslich; doch werden letztere durch einen Überschuß von Kohlensäure mehr oder weniger in Wasser auflöslich gemacht. Durch fast alle anderen Säuren werden sie, indem die Kohlensäure brausend entweicht, zerlegt. Sie selbst zerlegen viele Salze durch doppelte Verwandtschaft, wobei unlösliche Salze entstehen. In der Glühhitze verlieren sie bis auf die einfach kohlensauren Alkalien die Kohlensäure mehr oder weniger leicht. Das kohlensaure Gas muß, mit der erforderlichen Menge Kalkmilch in Berührung gesetzt, von derselben gänzlich verschluckt werden; bleibt ein Rückstand, so fand eine Verunreinigung mit atmosphärischer Luft statt.

Kohlensäure, welche man über glühende in einer Röhre befindliche Kohlen streichen läßt, nimmt noch einmal so viel Kohle auf, als sie enthält, und verwandelt sich in eine eigenthümliche, nicht mehr saure, sondern brennbare Gasart, die man Kohlenoxydgas nennt. Dieses Gas wird gleichfalls gebildet, wenn man verschiedene kohlensaure Salze, z. B. kohlensaure Kalk- oder Baryterde, oder schwer zu desoxydirende Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd oder Eisenoxyd, mit Kohle mengt und bis zum Rothglühen erhitzt. Es ist fast immer mit kohlens. Gas verunreiniget, welches durch Waschen mit Kalkmilch oder einer Auflösung von Ätzkali entfernt werden kann. Das Kohlenoxydgas ist farblos; bei keinem Druck und keiner Temperatur flüssig darzustellen und nur in geringer Menge mit Wasser mischbar. In atmosphärischer Luft brennt

es mit einer blauen leckenden Flamme, welche auch wahrgenommen wird, wenn Holz und Kohlen zu brennen anfangen. Zum Einathmen und zur Unterhaltung des Brennens brennbarer Stoffe ist es untauglich; mit atmosphärischer Luft vermischt läßt es sich zwar einathmen, bewirkt aber Schwindel, Übelbefinden und hinterläßt eine große Schwäche. Vermischt man es mit der Hälfte seines Volums Sauerstoffgas und läßt dann den elektrischen Funken durchschlagen, so wird es zu 1 Volumen Kohlensäure. In der Glühhitze wird es durch Kalium und Natrium zersetzt und Kohle daraus abgeschieden. Mit Chlor verbindet es sich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes zu einer merkwürdigen Gasart, die erstickend riecht und saure Eigenschaften zeigt; sie hat den Namen Phosgengas erhalten. Da sich das Kohlenoxydgas jedesmal auch bildet, wenn zu stark glühenden Kohlen ein geringer Luftzutritt statt findet, z. B. wenn man mit glühenden Kohlen gefüllte Töpfe in Zimmer stellt, so rührt das unangenehme Gefühl und das Kopfweh, wovon man in kurzer Zeit in solchen Zimmern befallen wird, von eingeathmeten Kohlenoxydgase her. Verschieden vom Kohlenoxydgase ist aber diejenige Substanz, welche sich, wenn man die Klappe in dem Ofen zu früh verschlossen hat, aus dem nicht vollkommen in Kohle umgeänderten Holz, Torf oder anderen Feuerungsmaterialien entwickelt und so häufig Unglücksfälle veranlaßt; schon durch ihren intensiven Geruch unterscheidet sich diese vom Kohlenoxydgase, welches nur sehr schwach riecht. (Mitscherlich Lehrb.)

Ammoniacum carbonicum. Carbonas ammoniacus. Alkali volatile. Sal alkali volatile. Kohlensaures Ammoniak. Flüchtiges Alkali.

Das Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure in 3 Verhältnissen, a.) zu einfach kohlensaurem, b.) zu 1½fachen kohlensaurem und c.) zu doppelt oder 2fach kohlensaurem Ammoniak. Nur das 1½fache kohlensaure Salz ist als Arzneimittel im Gebrauch. Dasselbe bildet sich bei der Fäulniß und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird es durch Zersetzung des Salmiaks mit kohlensaurer Kalkerde, seltner mit kohlensaurem Kali dargestellt.

1.) Man vermenge 1 Theil gepulverten rohen Salmiaks mit 2 Th. ausgetrockneter ebenfalls gepulverter Kreide, fülle mit dem Gemenge eine Retorte mit 1½ Zoll weiter Mündung bis an den Hals an, und rüttle die Retorte so lange behutsam, bis sich das Gemenge nicht mehr setzt. Jetzt füge man eine wohlanschließende kleine Vorlage an, so daß der Retortenhals bis in die Mitte des Raums der Vorlage reiche, und verkütte alsdann die Fugen mit einem auf Leinwand gestrichenen, aus weißem Bolus und Wasser verfertigten, Teige. Um der durch die Wärme ausgedehnten Luft der Gefäße einen Ausgang zu gestatten, ist ein dünnes breit gedrücktes Glasröhrchen zwischen die Fugen der Retorte und der Vorlage mit einzukütten. Die Retorte wird im

Sandbade bis an den Hals mit Sand umschüttet und hierauf die Sublimation mit gleichförmig schwachem Feuer begonnen, das man nach und nach bis zum Glühen der Kapelle verstärkt. Die inneren Wände der Vorlage bedecken sich mit einem weißen Salzanflug, welcher immer dicker wird, wobei auch gewöhnlich eine kleine Quantität Wäßrigkeit übergeht, welche von der dem Salmiak noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. Zur schnellern Verdichtung des dampfförmig übergehenden Ammoniaks ist die Vorlage durch Umschlagen nasser Tücher möglichst kalt zu halten, welches im Winter am besten durch Umlegen der Vorlage mit Schnee erreicht werden kann. So lange noch Ammoniakdämpfe übergehen, bleibt die Vorlage merklich warm, weil die Dämpfe, so wie sie sich zu einem festen Körper verdichten, ihre Wärme an dieser absetzen. Wenn daher zuletzt beim bis zum Glühen der Kapelle verstärkten Feuer (welchen Feuersgrad man jedoch nicht eher anwenden darf, als bis aus der Menge des schon herüber gegangenen Salzes nur noch auf eine kleine Quantität zu schließen ist, weil sonst die zu schnelle Entwickelung der Dämpfe die Gefäße zersprengen könnte) die Vorlage nicht wärmer, sondern kälter wird, so ist dies ein Beweis, daß nunmehr die Arbeit beendigt ist. Nach dem Erkalten des Apparats nehme man die Vorlage ab und bringe den Sublimat vorsichtig heraus, der sogleich in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Das Herausnehmen des Sublimats läßt sich am besten mit einem gekrümmten zugespitzten oder an der Spitze breit geschlagenen Eisendraht bewerkstelligen. Man erwärmt nemlich zuerst die Vorlage an einer Stelle über wenigen glühenden Kohlen; das Sublimat wird dadurch an dieser Stelle zum Theil flüssig, zum Theil wird der geringe, am stärksten erwärmte Antheil gasförmig ausgedehnt und treibt die darüber liegende Schicht von den Wänden der Vorlage ab, so daß man sie gar leicht mit dem Draht abstoßen und so nach und nach das ganze Sublimat aus der Vorlage, ohne derselben zu schaden, trennen kann. Ist das Salz in einer dicken Rinde angehäuft, die sich nicht leicht abstoßen läßt, so trägt oft ein mehrtägiges Stehen der Vorlage an einem feuchten Ort dazu bei, daß es leicht herauszunehmen ist. Besitzt man eine gute feuerfeste irdene Retorte, so ist mit mehr Feuerersparniß die vorstehende Arbeit darin zu unternehmen, weil man diese ins offene Reverberirfeuer legen darf.

2.) Man vermenge 2 Theile scharf ausgetrocknetes kohlensaures Pottaschenkali mit 1 Theil gepulverten rohen Salmiaks genau, schütte das Gemenge in eine Retorte und veranstalte nach angefügter Vorlage die Sublimation auf die vorbeschriebene Weise. Anfangs geht etwas Wasser über; dann aber folgt das flüchtige Alkali und legt sich an die Seitenwände der Vorlage an. Statt der Pottasche läßt sich auch das rohe zerfallene kohlens. Natrum mit Vortheil zur Darstellung des kohlensauren Ammoniaks anwenden. Gegenwärtig wird dieses Salz fabrikmäßig im Großen bereitet. In England wendet man zur Bereitung desselben einen zum Theil aus Blei bestehenden Apparat an, daher das von daher bezogene Salz bleihaltig ist. Indessen dringt das Blei selten in das Salz selbst hinein, sondern zeigt sich nur

als ein grauer Überzug, der schon durch vorsichtiges Abschaben größtentheils sich entfernen läßt. Ein dergleichen käufliches bleihaltiges kohlens. Ammoniak muß, ehe es zum Arzneigebrauch verwendet werden darf, durch eine neue Sublimation gereiniget werden.

Beim Erhitzen des Gemenges aus Salmiak und Kreide oder aus Salmiak und kohlens. Kali findet ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile statt. Das Calcium der Kreide oder das Kalium des kohlens. Kali zieht das Chlor des Salmiaks an und entläßt dafür seinen Sauerstoff und Kohlensäure an das vom Chlor verlassene Ammonium, wodurch Chlorcalcium oder Chlorkalium, und kohlensaures Ammoniak und Wasser gebildet werden. Der Wasserstoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, ist genau hinreichend, um den Antheil Kalk zu Calcium oder das Kali zu Kalium zu reduziren, welcher zur Neutralisirung desjenigen Antheils Chlor, womit das Ammonium verbunden war, erforderlich ist. Bei diesem Proceß sublimirt aber nicht, wie nach den Verhältnissen der vorhandenen Kohlensäure und des Ammoniaks erwartet werden sollte, neutrales kohlensaures Ammoniak, sondern anderthalb kohlensaures Salz. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß sich ersteres, das neutrale Salz, nur dann bildet, wenn trocknes kohlensaures Gas mit trocknem Ammoniakgase zusammengebracht wird, jedesmal aber, wenn diese Gase feucht sind, entweder 1½, oder doppelt kohlensaures Ammoniak entsteht. Da nun im vorliegenden Fall gleichzeitig Wasser mit gebildet wird, so vereinigen sich beide auftretende Gase, das kohlensaure Gas und Ammoniakgas zu dem erwähnten 1½ kohlens. Ammoniak; das überschüssige Ammoniak hingegen entweicht zum Theil gasförmig, zum Theil wird es durch das vorhandene Wasser zurückgehalten.

Das officinelle kohlensaure Ammoniak legt sich bei seiner Gewinnung anfänglich in schneeartigen weißen Flocken, bald in zusammengehäuften glänzenden Blättchen an; so wie aber die Temperatur der Vorlage zunimmt, verschmelzen sich diese Anflüge nach und nach zu einer immer dicker werdenden Rinde, die öfters bis zu zolldicken, weißen, durchscheinenden Broden anwächst, die im Innern ein strahliges Gewebe zeigen. Es krystallisirt aus der mit kochendem Wasser bereiteten Lösung desselben in der Kälte in unbestimmter Form, bald undeutlich 8seitig, bald in kleinen Säulen. An der Luft verliert es die anfängliche Durchscheinbarkeit, zeigt in kalter Temperatur einen nur schwachen, in wärmerer aber stärkern, dem Ätzammoniak ähnlichen, aber an Heftigkeit nicht beikommenden Geruch, und einen brennend stechenden Geschmack. In mittlerer Temperatur ist es in 3 Theilen kalten Wassers völlig farblos und mit merklicher Kälte-Hervorbringung auflöslich. Die Auflösung reagirt auf die gefärbten Papiere alkalisch. In Alkohol ist es unauflöslich; versetzt man daher seine wäßrige Auflösung mit einer hinreichenden Menge Alkohol, so fällt das kohlens. Ammoniak in kleinen Krystallen daraus nieder. Dieser Niederschlag war sonst unter dem Namen Offa Helmontii gebräuchlich, und sein Erfinder Helmont schrieb ihm große Heilkräfte zu. Die Auflösung

des kohlens. Amm. schlägt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser und die Auflösungen dieser Erden in Säuren zu kohlens. Erden nieder, so wie sie auch die in Säuren aufgelösten Metalle als Oxyd fällt, ingleichen seine Kohlensäure an die fixen ätzenden und einfach kohlensauren Alkalien abgiebt, wenn es über dieselben abdestillirt wird. Fette und ätherische Öle, Äther und Naphten lösen es nicht auf, und seine gesättigte wäßrige Auflösung giebt mit erstern nur eine unvollkommene seifenartige Mischung oder Liniment. Es verbindet sich unter starkem Aufbrausen und Kälteerzeugung, ohne die mindeste Trübung mit Säuren und löst Kupferoxyd, selbst metallisches Kupfer, mit himmelblauer Farbe auf, unter Zutritt der Luft. Wird es mit Salpeter erhitzt, so entsteht Verpuffung. Hält man einen mit Salzsäure angefeuchteten Stöpsel darüber, so entstehen weiße Dämpfe um ihn herum. Wird es in nicht gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak, und es bleibt Bicarbonat zurück. Das im Handel vorkommende Salz bildet gemeiniglich harte weiße Massen, ist jedoch mit mehr oder weniger Bicarbonat vermengt, je nach den verschiedenen Umständen seiner Bereitung, Versendung und Aufbewahrung. Dem aus England kommenden Salz, das sich vorzüglich durch eine große Festigkeit auszeichnet, wird diese Beschaffenheit dadurch ertheilt, daß man das lockere Sublimat mit gesättigtem kohlensaurem Wasser anfeuchtet, nachdem man es vorher in starke weitmündige Flaschen geschüttet hat, es nach einigen Minuten mit einer Mörserkeule fester eindrückt, die Flaschen ganz anfüllt, noch einige Zeit leicht bedeckt im Keller stehen läßt, sie verstopft, verschließt und zur Versendung bereit hält. Ein solches kohlens. Ammoniak muß dann immer einen Antheil Bicarbonat enthalten. Nach Ure enthält das Carbonat des Handels in 100 Theilen 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlensäure und 15 Wasser. Es unterscheidet sich von dem einfachen Carbonat dadurch, daß es die Kalksalze unter Entwicklung von Kohlensäuregas niederschlägt, während es durch seine lebhafte alkalische Reaction gegen Curcuma, geröthetes Lakmus ꝛc. seine Verschiedenheit vom Bicarbonate beurkundet. Eine gesättigte Auflösung des officinellen kohlens. Ammoniaks ist unter dem Namen **Liquor Ammonii carbonici, Spiritus sal. ammoniaci aquos.** officinell. Zur Darstellung derselben wird entweder ein Theil kohlens. Amm. in 5 Theilen Wasser aufgelöst oder von einem Gemenge aus 1 Pfund Salmiak, 2 Pfund Pottasche und 6 Pf. Wasser aus einer Retorte 3 Pf. in die Vorlage abgezogen. Bei letzterem Verfahren sublimirt sich ein Theil festes Salz, welches von der Flüssigkeit abgesondert und als solches verbraucht werden kann.

Das kohlensaure Ammoniak muß schön weiß und trocken seyn, stark ammoniakalisch riechen, sich in der Wärme leicht und vollständig verflüchtigen und, mit verdünnter Salpetersäure gesättigt, eine Flüssigkeit geben, welche weder von Silbersalpeter noch von Barytsalzen oder Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz gefällt wird. Eine geringe Menge von Salmiak nimmt indessen das Ammoniak wohl immer mit herüber, so daß seine Auflösung durch Silbersalpeter eine geringe Trübung erleiden wird.

Das einfach kohlensaure Ammoniak entsteht nur dann, wenn trocknes kohlensaures Gas mit trocknem Ammoniakgase zusammen kommt. In dem Augenblicke der Berührung verdichten sich beide Gasarten in dem Verhältnisse von 1:2 dem Volumen nach zu einer krystallinischen Salzmasse; und ist das kohlensaure Gas im Überschusse vorhanden, so bleibt dasselbe im freien unveränderten Zustande zurück. Sind aber diese Gase feucht, so wird entweder 1½ = oder 2fach kohlensaures Ammoniak gebildet.

Doppelt oder zweifach kohlensaures Ammoniak läßt sich darstellen durch Schütteln der Auflösung des officinellen Salzes in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche oder durch Hineinleiten von Kohlensäure in diese Auflösung. Es bildet sich auch, wenn das 1½ kohlensaure Ammoniak einige Zeit in unvollkommen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, wobei ein Theil Ammoniak verdunstet und das entstandene 2fache kohlensaure Salz im Rückstande bleibt. Es löst sich in 8 Th. kalten W. auf und kann zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man es in einer verkorkten Flasche mit weniger Wasser, als zu dessen kalter Auflösung erforderlich ist, erwärmt. Es löst sich dann auf und krystallisirt beim Erkalten in kleinen unregelmäßig 6seitigen Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft. Es ist geruchlos, von schwachem, nicht alkalischen Geschmack, doch auf Veilchensaft noch alkalisch reagirend. Erhitzt man die wässerige Auflösung, so entweicht ein Theil Kohlensäure, und das Salz ist jetzt in 1½ kohlensaures zurückgeführt. Es besteht aus 1 At. Ammoniak, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser.

Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum. Carbonas ammoniacus pyro-oleosus. Sal cornu cervi. Brenzlichöliges kohlensaures Ammoniak. Hirschhornsalz.

Die stickstoffhaltigen organischen Stoffe geben, wenn sie einer trocknen Destillation unterworfen werden, neben andern Produkten kohlensaures Ammoniak, das aber mit dem zugleich sich bildenden empyreumatischen Öl imprägnirt ist. Ehemals gewann man dieses Salz nur aus dem Hirschhorn, daher es den Namen Hirschhornsalz bis jetzt behalten hat. Jetzt wendet man zu dessen Darstellung auch andere feste thierische Theile an, als Hufe von Pferden, Kühen, Schafen, desgleichen Hörner, Knochen u. s. w., die vorhero möglichst vom Fett gereiniget sind. Das Hirschhorn behält aber in so fern den Vorzug, da die andern thierischen Stoffe nicht ganz von anhängendem Fette befreit werden können und ein Salz liefern, welches immer etwas brenzliche Fettsäure (Berthollet's zoonische Säure) enthält. Man unternimmt die Destillation am vortheilhaftesten aus einer eisernen tubulirten Retorte, welche man bis zum 4ten Theil mit kleinen Stücken von Hirschhorn oder Knochen rc. anfüllt, und hierauf den Tubulus mit einem aus Sand und Bolus verfertigten Teige luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen

Reverberiofen und verbindet ihren Hals luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, deren Tubulus mit einer 2schenkeligen Gasleitungsröhre versehen seyn muß, durch welche die während der Destillation erzeugten Gasarten entweichen können. Den äußern Schenkel der Gasleitungsröhre leite man in ein Gefäß, welches etwas Wasser enthält, um die darin übergehenden ammoniakalischen Dämpfe zu verdichten, und beginne dann die Destillation. Man gebe nun im Anfange sehr mäßiges Feuer und verstärke dasselbe nur nach und nach, bis die Vorlage warm wird. Es geht gleich anfangs etwas Wasser über, und in der Vorlage erscheint ein weißer Salzanflug, welcher bei seiner Vermehrung, immer mehr ins gelbe oder gelbbräunliche fällt. Zugleich destillirt auch ein hellgelbes empyreumatisches Öl über, das immer dicker, zäher und pechartiger wird, und die fortwährend erscheinende wäßrige Flüssigkeit von gelblichbrauner Farbe hält kohlens. Ammoniak aufgelöst. Es entbinden sich Gasarten, die viel Öl mit sich führen und deshalb einen sehr unangenehmen Geruch verbreiten. Werden die Gase durch Wasser geleitet, so verdichtet sich das Öl und auch etwas durch diese in Dampfform mit verflüchtigtes Salz. Man unterhält das Feuer bei diesem Hitzgrade, verstärkt es aber, wenn die Vorlage anfängt kälter zu werden, zuletzt bis zum Glühen der Retorte, damit so lange fortfahrend, bis die von neuem erwärmte Vorlage bei diesem Feuerungsgrade sich wieder abkühlt. Jetzt ist die Destillation als beendigt anzusehen. Der Apparat ist jedoch erst nach dem Erkalten zu öffnen, da sonst die in der Retorte verbliebene thierische Kohle sogleich von ihrer Schwärze verliert und auf der Oberfläche weiß wird. In der Vorlage findet sich nun a.) das mit brenzlichem Öl verunreinigte Salz, das Hirschhornsalz, welches sich als eine trockne bräunliche Salzmasse an den Seiten und im obern Theil der Vorlage angelegt hat. b.) Eine wässerige Flüssigkeit, welche aus brenzlich-öligem Ammoniak, etwas Cyanammonium und Wasser besteht und unter dem Namen Hirschhorngeist (Spiritus cornu cervi) bekannt ist; und b.) ein stinkendes brenzliches Öl, Hirschhornöl (Oleum cornu cervi) genannt.

Das Hirschhornsalz enthält noch viel empyreumatisches Öl beigemengt und muß daher von seinem Gebrauch als Arzneimittel durch eine nochmalige Sublimation gereiniget werden. Man vermenge es daher mit dem Doppelten seines Gewichts von trocknem weißem Bolus und sublimire es aus einer Retorte mit Vorlage, welche letztere im Verhältniß zur Menge des zu rektifizirenden Salzes nicht zu groß seyn darf, weil sich dieses sonst nicht compakt genug anlegt und nur in sehr dünnen Lagen die ganze innere Fläche der Vorlage bedeckt. Der Bolus saugt das brenzliche Öl gleich einem Schwamme ein, so daß das Hirschhornsalz, nur mit dem ätherischen Theil des Öls verbunden, sich sublimirt. Statt über Bolus kann auch das Salz über Kohlen oder Kreide sublimiret werden; allein der Bolus hat vor diesen Substanzen den Vorzug. Das gereinigte Salz muß in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Eine künstliche Bereitung des Hirschhornsalzes, die auf die Weise geschieht, daß 32 Theile reines kohlensaures Ammoniak mit 1 Th. ätherischem Thieröl genau vermengt und das Gemenge sublimirt wird, ist nicht zu empfehlen, da dieses Kunstprodukt das natürliche Hirschhornsalz nicht ersetzen kann. Das gereinigte brenzlichölige kohlensaure Ammoniak muß trocken seyn, weißlich, aber nicht schneeweiß aussehen, einen ammoniakalischen, zugleich dem ätherischen Thieröl ähnlichen, durchdringenden Geruch besitzen, sich im Wasser auflösen, sich in der Wärme vollkommen verflüchtigen und gegen Reagentien ein dem reinen kohlensauren Ammoniak ähnliches Verhalten zeigen. Durch Oxydation des mit ihm verbundenen ätherischen Thieröls nimmt es mit der Zeit eine bräunlich gelbe Farbe an.

Die wäßrige Flüssigkeit (der Hirschhorngeist), die man durch ein mit Wasser genäßtes Filter von Druckpapier von dem Öl getrennt hat, wird nochmals der Destillation unterworfen, bis die Hälfte derselben übergegangen ist, und das Destillat unter dem Namen rektifizirter Hirschhorngeist (Spiritus cornu cervi rectificatus, Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi) aufbewahrt. Derselbe ist eine klare weingelbe Flüssigkeit, die den starken Geruch und Geschmack des Hirschhornsalzes besitzt, mit der Zeit aber sich gleich dem trocknen Hirschhornsalz etwas bräunlich färbt.

Der rectifizirte Hirschhorngeist besteht blos aus einer Auflösung des kohlensauren Ammoniaks in Verbindung mit ätherischem Thieröl, indem das Cyanammonium mit dem brandigen Öl im Rückstand bleibt. Bei gehöriger Stärke besitzt er ein sp. G. von 1,050 — 1,060; 8 Theile desselben sättigen 9 Theile der officinellen verdünnten Schwefelsäure. Hineingeschüttetes Hirschhornsalz muß unaufgelöst darin liegen bleiben, und auf zugeschütteten Alkohol muß sich kohlensaures Ammoniak ausscheiden. In der Wärme verflüchtiget sich der Hirschhorngeist ohne Rückstand oder hinterläßt doch nur eine unbedeutende Spur Kohle.

Das brandige Thieröl (Oleum cornu cervi) wird unter den brenzlichen Ölen eine besondere Stelle finden.

Die thierischen Stoffe, gleich den Pflanzenstoffen aus Wasser-, Kohlen- und Sauerstoff bestehend, unterscheiden im Allgemeinen sich von diesen darin, daß sie nicht allein weniger Kohlenstoff und Sauerstoff, sondern außer jenen 3 Grundstoffen auch Stickstoff enthalten. Nur einige wenige, wie Fett, Milchzucker, gewisse Insecten, sind stickstofffrei und zeigen eine den vegetabilischen Stoffen ähnliche Mischung. Auch macht der Phosphor fast immer einen Bestandtheil der Thierstoffe aus, nicht so häufig der Schwefel. Die festen Stoffe z. B. Knochen, Horn rc. enthalten besonders noch phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde. Wird nun ein dergleichen thierischer Stoff der trockenen Destillation unterworfen, so treten die vorerwähnten Elemente desselben in Folge der durch die Wärme abgeänderten Affinität in anderen Verhältnissen zusammen, und es werden dadurch die verschiedenen hierbei zum Vorschein kommenden Producte gebildet. Diese bestehen außer dem kohlensauren Ammoniak, Öl und Wasser in den beiden Gasen des Kohlenwasserstoffs und in etwas

Blausäure, die mit Ammoniak verbunden sich im rohen Hirschhorngeist findet. Da den meisten Substanzen etwas Fett anhängt, von dem sie nicht ganz gereiniget werden können, so geben sie bei der trockenen Destillation auch etwas flüchtige Fettsäure (Bertholletes zoonische Säure), mit welcher dann das Ammoniak verunreiniget ist. Das Hirschhorn dagegen ist ganz vom Fett frei und daher zur Darstellung des kohlensauren Ammoniaks vorzuziehen. Weiche thierische Substanzen, z. B. geronnenes Blut, Muskeln u. s. w. blähen sich bei der Erhitzung sehr auf, steigen oft über, oder zersprengen die Gefäße. Diejenigen Pflanzenstoffe, welche in ihrer Mischung Stickstoff enthalten, geben zwar auch Ammoniak bei der trockenen Destillation; allein da die Menge desselben gewöhnlich nicht von großer Bedeutung ist, so wird es zugleich von der mitübergehenden Essigsäure aufgelöst. Der Rückstand in der Retorte besteht, nachdem alle flüchtigen Produkte entfernt sind, aus einer stickstoffhaltigen Kohle, die, aus festen thierischen Stoffen herstammend, auch kohlen- und phosphorsaure Kalkerde enthält.

Da das kohlensaure Ammoniak sich auch bei der Fäulniß thierischer Stoffe oft in bedeutender Menge erzeugt, so gewinnt man es sehr häufig aus gefaultem Urin und bedient sich desselben vorzüglich zur Bereitung des Salmiaks. An der Luft und in der Wärme tritt die Fäulniß des Urins schnell ein; und so bald nun der Geruch des Ammoniaks erscheint, wird derselbe aus einer Blase abdestillirt. Das erhaltene Destillat ist eine trübe, mit kohlensaurem Ammoniak angefüllte Flüssigkeit, die früher als Uringeist (Spiritus urinae) den Arzneischatz bereicherte.

Die Fäulniß ist die letzte Art der von selbst erfolgenden Entmischung der organischen Wesen, die sich mit der Zerstreuung aller flüchtigen Theile endigt. Man hat dieselbe auch als eine Fortsetzung der ersten Arten von Gährungen angesehen und sie mit dem Namen der fauligen Gährung bezeichnet. Viele Substanzen des Pflanzen- und Thierreichs aber gehen in Fäulniß über, ohne daß man von den erstern Arten der Gährung etwas bei ihnen wahrnehmen kann. Der Fäulniß sind zwar alle organische Wesen unterworfen; allein mehrere einfache organische Verbindungen sind im reinen Zustande derselben gar nicht oder nicht so leicht ausgesetzt, wie z. B. Harze, Öle, Alkohol, Gerbestoff u. a. m.; die meisten derselben gehen aber in genauer Verbindung der übrigen, zur Fäulniß geschickten, Materien in die Fäulniß und völlige Entmischung über. Die thierischen stickstoffhaltigen Körper sind vorzugsweise zur Fäulniß geeignet. Zu den Bedingungen, unter welchen die Fäulniß erfolgt, gehören 1.) ein bestimmter Grad Wärme; 2.) eine gewisse Menge Feuchtigkeit; 3.) Gegenwart der atmosphärischen Luft. Zwar erfolgt die Fäulniß auch bei Ausschluß der Luft; allein sie geht dann viel langsamer von statten, und die Erscheinungen sind dabei auch verschieden.

Überhaupt ist die Fäulniß nach Beschaffenheit der ihr unterliegenden Körper sowohl den Erscheinungen als Producten nach verschieden, so daß sich minder leicht etwas Allgemeines über sie, als über die andern Arten der Gährung, aussagen läßt. Bisweilen wird die bei Zutritt von wenig W.

langsam und mit modrigem Geruch erfolgende Verwesung von der bei reichlicher Gegenwart von Wasser schneller und mit größerem Gestank sich einstellenden stinkenden Fäulniß unterschieden. Im allgemeinen verliert ein Körper, der zu faulen anfängt, seine natürliche Farbe und Elastizität. Es schmilzt eine seröse Feuchtigkeit aus, deren Farbe sich schnell verändert, und zugleich entwickeln sich stinkende wasserstoffhaltige Gasarten. Die Organisation wird zerstört, das Volumen des faulenden Körpers, welches im Anfange zunahm, nimmt beträchtlich ab, und der Geruch wird mehr ammoniakalisch. Es geht nun alles in dieser Wirkung allmählich fort, bis alle flüchtigen Verbindungen entwichen sind, und ein erdiger schmutziger Stoff zurückbleibt. Dieses ist der Gang der Fäulniß bei thierischen stickstoffhaltigen Substanzen im Allgemeinen. Sind es thierische Flüssigkeiten, welche faulen, so trüben sie sich beim Anfange dieses Processes, und Flocken schwimmen in denselben umher. Im übrigen bemerkt man dieselben Erscheinungen, welche bei den faulenden weichen Theilen statt haben. Während ein Körper in der Luft fault, wird allmählich der Sauerstoff derselben verzehrt. Als Produkte dieser Fäulniß erscheinen Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Ammoniak, Salpetersäure und Blausäure. Diese Produkte ändern sich aber nach Beschaffenheit der Körper und nach Beschaffenheit der Bedingungen, unter welchen die Fäulniß statt findet. Die Kohlensäure wird theils durch Zersetzung des Wassers, dessen Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff des thierischen Körpers verbindet, theils durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft erzeugt. Sie entweicht nur im Anfange der Fäulniß und wird später von dem sich bildenden Ammoniak aufgenommen. Der Wasserstoff des zersetzten Wassers und derjenige des faulenden Körpers entweichen gasförmig, sich mit dem Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor zu den erwähnten Gasarten verbindend. Der größte Theil des Wasserstoffs verbindet sich aber mit Stickstoff zu Ammoniak, welche Verbindung in dem Augenblick erfolgt, wenn beide Bestandtheile sich gasförmig entwickeln. Von dem Phosphorwasserstoffgas scheinen die Irrlichter, die man an Orten, wo sich faulende Körper befinden, bemerkt, herzurühren; es scheint auch eine schwache Entwickelung desselben bei einigen Substanzen, vorzüglich bei manchen Seefischen, schon vor dem eigentlichen Anfang der Fäulniß statt zu haben, wie man an dem schwachen Leuchten derselben im Dunkeln vermuthen kann. Wahrscheinlich entwickelt sich dasselbe Gas auch unter besondern Umständen zuweilen aus dem lebenden menschlichen Körper und ist Ursache der Selbstverbrennungen. Der eigentlich faulige Geruch, der in seinem höchsten Grade so äußerst unerträglich und der menschlichen Natur so durchaus zuwider ist, rührt wahrscheinlich von einer eigenen noch nicht erkannten Gasart her; vielleicht ist auch dieses stinkende Effluvium ein thierisches mit Phosphorwasserstoffgas verbundenes Öl. Durch dasselbe wird auch das Aufschwellen und Platzen des Unterleibs der Leichen bewirkt, und es entwickelt sich vorzüglich schnell bei Gewittern. Schwefel in Substanz findet sich zuweilen an Orten, wo Körper faulen. Salpetersäure ist kein beständiges Produkt der Fäulniß; es scheint, daß sie sich aus

dem Stickstoff des faulenden Körpers und dem Sauerstoff der Luft erzeugt. Zuweilen entweicht der Stickstoff im isolirten Zustande, oder er veranlaßt die Bildung der Blausäure. Fault der Körper in einem verschlossenen Gefäße, so geht Alles viel langsamer, und man bemerkt fast keinen andern Geruch als einen stechenden alkalischen. So vergehen beim Einscharren der Leichen oft viele Jahre, ehe diese ganz durch die Fäulniß aufgelöst sind. Alle die Substanzen, welche viel Stickstoff und Phosphor in ihrer Mischung enthalten, gehen leichter in die Fäulniß über, als andere. Eine merkwürdige Verwandlung der weichen Theile in eine fettähnliche Substanz (Fettwachs) beobachtete Fourcroy zuerst in den Gemeingrüften auf dem Kirchhofe „des Innocens" zu Paris. Dieselbe Veränderung erleiden auch thierische Stoffe, wenn sie unter Wasser aufbewahrt werden, welches sich stets erneuert, oder wenn man thierische Stoffe mit Salpetersäure behandelt. Die sogenannten fäulnißwidrigen Substanzen sind solche, welche die Bedingungen, die zur Fäulniß nothwendig sind, entfernen. So schützt das Austrocknen vor Fäulniß, weil das nöthige Wasser entzogen wird. Der Frost schützt dadurch, daß er das W. concret macht und zugleich die nöthige Wärme entzieht. Der Alkohol, das Räuchern, Einsalzen, die adstringirenden Stoffe u. a. m. halten die Fäulniß dadurch ab, daß sie einigen Bedingungen zur Fäulniß entgegen streben. Vollkommen trockene organische Verbindungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich in Jahrtausenden nicht. Die vegetabilischen Substanzen verhalten sich in ihrer Fäulniß sehr verschieden von den animalischen, und auch nach der Stärke und Beschaffenheit finden zwischen beiden wieder Verschiedenheiten statt. Diejenigen, welche Kleber und Eiweißstoff enthalten, faulen unter ähnlichen Erscheinungen, als die thierischen Stoffe. Aus mehreren Zwiebelgewächsen entwickelt sich auch schwefelhaltiges und aus Schwämmen phosphorhaltiges Wasserstoffgas. Die im Innern der Erde verschütteten Waldungen gaben zur Entstehung des fossilen Holzes, der Steinkohlen u. s. w. Veranlassung, indem sie durch eine unterdrückte Fäulniß in diesen Zustand versetzt wurden. Eine merkwürdige Erscheinung, die das Holz unter gewissen Umständen bei dieser Zersetzung darbietet, ist das Leuchten desselben. Feuchtigkeit, Abwesenheit des Lichtes und der freien Luft scheinen die Hauptbedingungen zu seyn, unter welchen dasselbe hervorgebracht wird. Wenn vegetabilische Körper durch die Einwirkung einer eingeschlossenen Luft und einer geringen Menge Feuchtigkeit zersetzt werden, so nennt man diese Veränderung, welche mit einem eigenthümlichen unangenehmen Geruch verbunden ist, das Vermodern.

Der Rückstand verwester und verfaulter Pflanzen und Thiere ist eine schwarze, mehr oder weniger trockne Substanz, die allmählich zu Pulver zerfällt. Er führt den Namen Moder, Humus und beträgt nur wenig von der vorigen Masse der Körper, woraus er entstand. Sein Hauptbestandtheil ist der Kohlenstoff; er enthält aber auch noch Sauer-, Wasser- und Stickstoff. Um den Moder rein zu erhalten, zieht man vermodertes Holz oder Humus mit kohlensaurem Kali und Wasser aus, filtrirt und präzipitirt durch eine

Säure. Er besitzt saure Eigenschaften und bildet sich auch bei Einwirkung von Luft und Wasser auf viele Pflanzenextracte. Der sogenannte oxydirte Extractivstoff gehört hieher. Der Humus erleidet mit Hülfe der Feuchtigkeit noch eine weitere Veränderung und wird zu demjenigen, was man Dammerde, Ackererde nennt. Diese ist gewissermassen eine auf dem nassen Wege entstandene Kohle, daher auch ihre dunkelbraune Farbe, die im feuchten Zustande fast schwarz erscheint. Sie enthält jedoch noch weit mehr Wasserstoff, als die auf dem trocknen Wege entstandene, desgleichen Sauerstoff und Stickstoff; denn sie giebt in der trocknen Destillation Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäuregas und eine wäßrige, mit Ammoniak verbundene brenzliche Säure. Der Boden der Gärten, Äcker, Wiesen ꝛc. ist ein Gemenge aus Dammerde und eigentlichen Erden, Kalk-, Thon-, Kieselerde ꝛc. in verschiedenen Verhältnissen.

Kali carbonicum. Carbonas kalicus. Sal tartari. Alkali vegetabile. Kohlensaures Kali. Weinsteinsalz. Pflanzenalkali.

Das kohlensaure Kali ist in der Asche der verbrannten Gewächse mit Ausnahme derjenigen, die am Meeresufer wachsen, enthalten, erzeugt sich beim Verbrennen des Weinsteins, so wie beim Verpuffen des Salpeters mit Kohle, und kann auch durch Glühen des schwefelsauren Kali mit Kohle, Eisen und kohlens. Kalk erhalten werden. Es wird im Großen durchs Auslaugen der Holzasche mit kaltem oder warmem Wasser und durch Abdunstung der durch Stroh geseihten klaren Lauge bis zur Trockne dargestellt. Es führt im Handel den Namen rohe Pottasche. Sehr reichhaltig an Kali ist die Asche der Farrenkräuter und Tabaksstengel. Die rohe Pottasche ist noch mit färbenden und öligen Theilen verbunden, die ihr eine schwarze Farbe ertheilen; zur Zerstörung derselben wird sie in einem eigenen Ofen kalzinirt, d. h. unter öfterm Umrühren so lange in gelinder Rothglühhitze erhalten, bis sie eine weißliche Farbe angenommen hat. Sie heißt jetzt kalzinirte Pottasche (Cineres clavellati). Gute Pottasche sieht weiß mit bläulichen Flecken (vom Braunstein) vermischt aus, wird bald an der Luft feucht, enthält aber noch an 10 Procent schwefelsaures Kali, etwa 1 Procent salzsaures Kali, Kieselerde, Eisen und Mangonoxyd, wie auch Kohlenstückchen, Sand, Steinchen ꝛc., weshalb sie sich in Wasser nicht ganz auflöst, sondern beim Behandeln mit kaltem Wasser $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{4}$ Rückstand läßt. Öfters wird sie bei der Calcination mit Kieselerde verfälscht, um ihr Gewicht zu vermehren. Diese Beimischung wird entdeckt, wenn ihre Auflösung mit Salzsäure versetzt einen gallertartigen Niederschlag gibt, da unverfälschte Pottasche sich hierbei nur wenig trüben darf. Ihr Geschmack ist eigenthümlich brennend alkalisch, und je mehr ihre Auflösung Säure zur Neutralisation erfordert, um so besser ist sie, d. h. desto größer ist ihr Gehalt an kohlens. Kali.

Es kommt auch im Handel ein kohlensaures Kali vor, das aus der Asche der verbrannten Weintrestern, den Überresten der Weinbeeren, aus denen der

Saft gepreßt worden, oder durch das Einäschern der Weinhefe gewonnen wurde. Es ist reiner, als die gewöhnliche Pottasche, und fast ganz im Wasser auflöslich.

Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man das kohlensaure Kali: a.) Aus Pottasche. 1.) Diese wird mit ⅔ ihres Gewichtes kalten Wassers übergossen, unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis sich nichts mehr löst, dann die klar filtrirte Flüssigkeit in einem blanken eisernen Kessel unter fleißigem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. 2.) Man übergieße in einem steinernen Topfe 1 Theil Pottasche mit der doppelten Menge kochenden W., lasse das Ganze unter öfterem Umrühren bis zum Zerfallen der Pottasche stehen, filtrire dann die Flüssigkeit durch einen leinenen Spitzbeutel und verdampfe dieselbe so weit, bis auf ihrer Oberfläche ein Salzhäutchen erscheint, worauf man sie einige Tage ruhig an einem kalten Ort stehen läßt. Es werden während dieser Zeit die krystallisirbaren Salze der Pottasche sich abgeschieden haben; man gieße oder filtrire nun die Lauge hell ab und bringe sie durchs Abdampfen zur Trockne. Das trockne Salz ist gereinigtes kohlensaures Kali; um es aber möglichst von andern noch dabei befindlichen Salzen zu befreien, ist dasselbe nach dem Erkalten nochmals mit seinem gleichen Gewicht Wassers zu übergießen, die Auflösung zu filtriren und zur Trockne zu bringen. Das kohlensaure Kali muß noch warm in vorher erwärmte luftdicht zu verschließende Gläser gebracht werden. Weniger rein wird es erhalten, wenn man 1 Theil Pottasche in 3 Thl. siedend heißen Wassers auflöst, die klar abgeseihte Lauge etwa bis zur Hälfte abdampft, einige Monate stehen läßt, sie dann von den ausgeschiedenen Salzen abfiltrirt und verdunstet.

Die hier beschriebene Darstellung des kohlens. Kali aus der Pottasche gründet sich darauf, daß das kohlens. Kali leichter, als die andern der Pottasche beigemengten Salze, in Wasser auflöslich ist. Es löst sich daher schon in wenig kaltem W. auf, und aus der heiß bereiteten Auflösung der Pottasche scheiden sich beim Erkalten die krystallisirbaren Salze größtentheils aus, während das kohlens. Kali gelöst bleibt. Wird dann dasselbe, wenn es zur Trockne gebracht worden, nochmals mit wenig kaltem W. übergossen, so erhält man eine Auflösung, die nur noch Spuren von andern Salzen enthält, und das jetzt wieder im festen Zustande gebrachte kohlens. Kali ist möglichst rein. Eine sehr mit Kieselerde verunreinigte Pottasche stelle man vorhero gröblich zerstoßen in mehrere weite steinerne Schalen vertheilt in einen feuchten Keller oder andern Ort, wo sich Kohlensäure entwickelt. Das kohlensaure Kali nimmt noch ein Verhältniß Kohlensäure auf, und die vorher mit demselben verbunden gewesene Kieselerde scheidet sich aus. Man löst dann die Pottasche in heißem W. auf, filtrirt und bringt die Auflösung zur Trockne. Die aufgenommene Kohlensäure entweicht dabei wieder, so daß nur einfaches Carbonat zurückbleibt; es ist jedoch nöthig, das Salz etwas stark zu erhitzen, damit demselben kein 1½ kohlensaures Kali beigemengt bleibt.

b.) Aus Weinstein. Derselbe ist in einem Schmelztiegel so lange, bis er keine Dämpfe mehr ausstößt, zu glühen, der Rückstand mit Wasser auszulaugen und das aufgelöste Salz zur Trockne zu bringen. Das Verbrennen des Weinsteins wird am besten auf folgende Weise bewerkstelliget: Man bringe rohen oder besser gereinigten Weinstein in kleine, ½ Pfund haltende, längliche Tuten von blauem Zuckerpapier, befeuchte die Tuten, nachdem sie mit Bindfaden umwickelt worden, mit Wasser und schichte sie in einem Windofen mit Kohlen. Die Kohlen werden langsam glühend gemacht, und das Feuer überhaupt mäßig regirt und unterhalten, bis kein Rauch oder Flamme mehr aus dem Weinstein aufsteigt, und die Kohlen abgebrannt sind. Nach dem Erlöschen der Kohlen finden sich die Tuten, so wie der in denselben befindliche Weinstein vollkommen verkohlt und in eine Masse zusammengebacken; letztere wird aus dem Ofen genommen, von der Asche durch Abblasen befreit, durch Wasser ausgezogen und die Lauge zur Trockne verdunstet. Auch der Rückstand von der Bereitung des Liq. pyr. tart. gibt durch Behandlung mit Wasser kohlensaures Kali.

Beim Glühen des Weinsteins zerfällt dessen Säure in brenzliches Öl, brenzliche Säure, Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure; letztere tritt zum Theil an das Kali, das mit einem Theil noch unverbrannten Kohlenstoffs der Säure den Rückstand bildet. Hat der Sauerstoff der Luft beim Verbrennen des Weinsteins freien Zutritt, so sättiget sich der Kohlen- und Wasserstoff der Weinsteinsäure vollkommen mit demselben, so daß blos Kohlensäure und Wasser die einzigen Produkte sind.

Das aus dem Weinstein dargestellte Kali ist gleich vom Anfange reiner, als das aus der Pottasche gezogene, daher für viele Zwecke diesem vorzuziehen, dann durch die gleichen Mittel leichter völlig rein darzustellen. Es führt den besondern Namen Weinsteinsalz (Sal tartari).

c.) Durch Verpuffen des reinen Salpeters mit Kohle oder mit Weinstein. 1.) Salpeter wird in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt und demselben so lange Kohlenstaub zugesetzt, als noch eine Entzündung erfolgt. Es bleibt eine dickflüssige Salzmasse im Tiegel zurück, die aus kohlens. Kali besteht und sonst feuerbeständiger Salpeter (Nitrum fixum) genannt wurde. 2) Ein Gemenge aus 2 Th. trocknem gepulvertem Weinstein und 1 Th. ebenfalls ganz trocknem gepulv. Salpeter trage man in kleinen Antheilen in eine bis zum Glühen ihres Bodens erhitzte eiserne Pfanne auf die Weise, daß das zuerst eingetragene völlig abgebrannt ist, bevor ein neuer Antheil hinzugesetzt wird. Die entstandene schwarze Masse, aus kohlens. Kali und Kohle bestehend, ist auf die gewöhnliche Weise mit Wasser auszulaugen. Schneller und heftiger geht die Detonation vor sich, wenn gleiche Theile Salpeter und Weinstein verpufft werden, wobei das Kali mit weißer Farbe ohne beigemengte Kohle zurückbleibt. Wird Salpeter mit Kohle verpufft, so entsteht aus dem Sauerstoff der Salpeters. und der Kohle Kohlensäure; beim Verpuffen des Salpeters mit Weinstein entsteht aus dem Wasserstoff und Kohlenstoff der Weinsäure mit dem Sauerstoff der Salpetersäure und dem der

Weins. Wasser und Kohlenstoffsäure; das Kali, welches mit diesen Säuren verbunden war, bleibt mit einem Theil der gebildeten Kohlensäure verbunden zurück; der andere Theil der Kohlensäure aber entweicht gasförmig, so wie der aus der Salpeters. in Freiheit gesetzte Stickstoff gleichfalls als Gas auftritt. Ist hinreichend Salpeter vorhanden, so verbrennt aller Kohlenstoff; bei mehr Weinstein bleibt ein Theil Kohle unzerstört. Es ist übrigens noch zu bemerken, daß beim Verkohlen des rohen Weinsteins, so wie beim Verpuffen desselben mit Salpeter, nebst kohlensaurem Kali zugleich Cyankalium gebildet wird. Bauersachs (Annal. d. Ph. X. S. 136.) erhielt, als er 72 Unzen rohen Weinstein in einem Tiegel verkohlte, 21 Unzen (also über 29 Procent) kohlensaures Kali; durchs Verbrennen von 24 Unzen desselben rohen Weinsteins in Papiertuten zwischen glühenden Kohlen dagegen nur 5½ Unze kohlensaures Kali, also nur 23 Procent. Das durchs Verbrennen des rohen Weinsteins im Tiegel gewonnene kohlens. Salz enthielt aber 2,6 Proc. Cyankalium, während das durchs Verbrennen in Papiertuten dargestellte Salz kaum Spuren von Cyankalium bei der Prüfung mit Silbersolution erkennen ließ, und dem durchs Verbrennen des gereinigten Weinsteins im Tiegel erhaltenen kohlensauren Kali sich völlig gleich verhielt. Nach demselben ist auch das durchs Verpuffen von 2 Theilen rohen Weinsteins mit 1 Theil Salpeter dargestellte Produkt frei von Cyankalium, wenn es nach der Verpuffung noch einige Zeit geglüht wird. Buchner (d. Repert. für Pharm. 2te Reihe 1 B. S. 121) fand aber das durchs Verpuffen des rohen Weinsteins mit Salpeter gewonnene Kali Cyanhaltig; es scheint daher auf die Zeit und Stärke des Glühens des Rückstandes der Verpuffung vieles anzukommen, ob das Präparat Cyan enthalte oder nicht; 4 Unzen roher Weinstein lieferten durch sehr heftiges und anhaltendes Glühen ein kohlensaures Kali, welchem weniger Cyankalium beigemengt war, als dem Produkt der früheren Verkohlung von 72 Unzen Weinstein, welches weniger stark und anhaltend durchgeglüht werden konnte. Der rohe Weinstein darf demnach nicht zur Darstellung des kohlens. Kalis verwendet werden; selbst der sogenannte halbraffinirte Weinstein gibt nicht leicht ein cyanfreies Kali. Die Erzeugung des Cyans scheint von der Hefe herzurühren, die dem rohen Weinstein noch anhängt und die beim Verbrennen eine stickstoffhaltige Kohle liefert; denn obgleich die Salpetersäure ebenfalls Stickstoff an den Kohlenstoff abgeben und Cyan erzeugen kann, so entsteht doch beim Verpuffen des raffinirten Weinsteins mit Salpeter kein Cyan, sondern blos reines kohlensaures Kali.

Ein chemisch reines kohlensaures Kali läßt sich am besten aus dem essigsauren Kali erhalten, welches durch essigsaures Silberoxyd und essigsaure Baryterde von jeder Spur von schwefelsauren Salzen und Chlormetallen befreit worden, durch Glühen bis zur Zersetzung der Essigsäure und nachheriges Auslaugen des Rückstandes. Das essigsaure Kali verhält sich beim Erhitzen, wie der Weinstein; die Essigsäure zersetzt sich in ähnliche Produkte, wie die Weinsäure und der Rückstand des geglühten Salzes besteht aus mit Kohle vermengtem kohlensaurem Kali. Damit das kohlensaure Kali aber nicht mit

erdigen Stoffen verunreiniget werde, ist die Zerstörung des essigsauren Kalis in einem Silbertiegel vorzunehmen und der kohlige Rückstand mit destillirtem Wasser auszulaugen.

Das einfach kohlensaure Kali ist eine weiße pulverige Salzmasse von 2,6 sp. G., welches, wenn seine wäßerige Auflösung bis zu 1,62 abgedampft, darauf in ein hohes und schmales Cylinderglas gegossen wird, beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen anschießt, die aus Blättern oder Tafeln bestehen und 20 pC. Krystallwasser enthalten, während das zur Trockne verdunstete Salz wasserfrei ist. Es schmeckt scharf alkalisch, aber nicht ätzend und wurde deshalb auch mildes Kali genannt. An der Luft zerfließt das kohlensaure Salz schnell, es mag krystallisirt oder durch Hitze ausgetrocknet seyn. Da das zerflossene Salz eine ölartig fließende Beschaffenheit zeigte, so nannten die älteren Chemiker diese Flüssigkeit Weinsteinöl (Oleum tartari per deliquium); sie ist auch als Arzneimittel gebräuchlich, sollte aber nicht, wie es gewöhnlich geschieht, durch eine Auflösung des trocknen kohlens. Kali in W. ersetzt werden, weil dadurch ein abweichendes Präparat entsteht, denn da man zur Darstellung dieses Arzneimittels gewöhnliche Pottasche in einem leinenen Sack im Keller zum Zerfließen aufhing, so nahm das einfach kohlensaure Kali noch einen Antheil Kohlens. auf aus der umgebenden Luft, und wurde dadurch größtentheils in die 1½ kohlensaure Verbindung übergeführt. In Alkohol ist das kohlensaure Kali unauflöslich, welchem es im Gegentheil das Wasser entzieht. In starker Rothglühhitze kommt es in Fluß, ist aber nicht flüchtig und läßt die Kohlens. nur zum kleinsten Theil fahren bei lange fortgesetzter Hitze, wobei aber die Schmelzgefäße selbst zerstört werden. Beim Verbrennen des Holzes, Weinsteins, Weinreben ꝛc. verflüchtigt sich jedoch stets kohlensaures Kali und zwar um so mehr, je rascher und bei je stärkerm Luftzuge die Verbrennung erfolgte; das verflüchtigte Kali läßt sich selbst als weißer Beschlag an einem über dem Orte der Verbrennung angebrachten, mit Wasser gefüllten, metallnen Gefäße nachweisen (Ph. C. B. 1834. S. 462.) Das kohlensaure Kali reagirt stark alkalisch, braust mit Säuren übergossen, stark auf und entläßt hierbei die Kohlensäure als Gas. Mit Kohle vermengt einer heftigen Weißglühhitze ausgesetzt, wird es in Kohlenoxydgas und Kalium verwandelt. Die Auflösungen der Kalk-, Baryt-, Talkerde, so wie die vieler Metallsalze werden durch das kohlensaure Kali als kohlensaure Verbindungen niedergeschlagen; diejenigen erdigen und metallischen Salze hingegen, deren Grundlagen sich nicht mit der Kohlensäure verbinden können, zerlegt das kohlensaure Kali unter Entwicklung von Kohlensäure. Das kohlensaure Kali besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Kohlensäure. In den Pflanzenstoffen ist das Kali mit einer Pflanzensäure verbunden enthalten, und wird erst beim Verbrennen durch die Zerstörung der Säure in kohlensaures Kali verwandelt. Das schon vor der Verbrennung in der Pflanze befindliche schwefel- und salzsaure Kali findet sich in der Asche unverändert wieder. Das zum pharmaceutischen Gebrauch bestimmte kohlensaure Kali muß schön weiß, völlig trocken und in seinem gleichen Gewicht Wasser auflöslich seyn. Wird es mit ver-

dünnter Salpeters. gesättigt, so darf in der neutralen Flüssigkeit auf Zusatz von Auflösungen der Barytsalze und des Silbersalpeters kein Niederschlag entstehen, sonst enthält das kohlens. Kali schwefel- und salzs. Salze beigemengt. Letztere Salze lassen sich auch dadurch erkennen, daß man etwa 100 Gran des zu prüfenden kohlens. Kalis mit reiner Essigsäure neutralisirt, die Auflösung zur Trockne verdunstet und die Salzmasse mit 4 Theilen Alkohol einige Zeit schüttelt; das essigsaure Kali löst sich im Alkohol auf, dagegen jene Salze unaufgelöst zurückbleiben und dem Gewicht nach zu bestimmen sind. Enthält das kohlens. Kali Kieselerde, so scheidet sich solche bei der Sättigung mit Salpeters. als ein gallertartiger Niederschlag aus; die Kieselerde wird auch aus der Auflösung des sie enthaltenden kohlens. Kali durch zugesetzten Salmiak gefällt und bleibt als ein weißes rauh anzufühlendes Pulver zurück, wenn das Kali mit Salzsäure gesättigt, die Auflösung zur Trockne abgedampft und das Salz mit 10 mal so viel, als es wiegt, dest. Wasser übergossen wird, worin das salzs. Kali auflöslich, die Kieselerde aber unauflöslich ist. Das aus Pottasche gezogene kohlens. Kali wird jedoch stets geringe Beimengungen von Kieselerde, Schwefels. und Salzsäure enthalten, die aber in medizinischer Hinsicht keine Beachtung verdienen. Das aus dem Weinstein dargestellte kohlensaure Kali ist von den genannten Beimengungen frei, enthält aber öfters geringe Spuren von Kalkerde, zuweilen auch von Kieselerde. Metallische Verunreinigungen werden in der mit Salpetersäure neutralisirten und damit etwas übersäuerten Auflösung des kohlens. Kalis durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz und Gallustinktur durch gefärbte Präcipitate entdeckt. Eine erst kürzlich bekannt gewordene Verunreinigung des kohlensauren Kali mit phosphorsaurem Kali wird dadurch nachgewiesen, daß man das Kali mit Salzsäure sättigt, bis zur Krystallisation abdampft, die Salzmasse wieder in Wasser auflöst, filtrirt und nun zuerst etwas Ätzammoniak, dann Chlorcalcium zusetzt. Der entstehende Niederschlag verhält sich, wie phosphors. Kalkerde.

Reinsch (B. Repert. n. R. IV S. 177) macht darauf aufmerksam, daß bei Darstellung des gereinigten kohlens. Kalis aus Pottasche, welche längere Zeit der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft ausgesetzt gewesen ist, sich bei Herauskrystallisirung der Salze auch eine bedeutende Menge zweifach kohlensaures Kali krystallisire, welches bei 4 Civil-Pfunden Pottasche 4½ Unzen betragen habe. Auch Buchner führt an, daß alle gereinigte Pottasche beim Auflösen in 2 Theilen kaltem Wasser einen bedeutenden Rückstand von Kali-Bicarbonat hinterließ. Aus den sich bei der Reinigung der Pottasche ausscheidenden Salzen kann das doppelt kohlensaure Kali gewonnen werden, indem man dieselben in ihrem gleichen Gewichte heißen Wassers auflöst, wo nach Erkaltung Gyps und schwefelsaures Kali herauskrystallisirt, und dann nach einigen Tagen das 2fach kohlensaure Kali in schönen Kryställchen angeschossen gefunden wird.

Das kohlens. Kali kann noch ½ und 1 At. Kohlensäure aufnehmen und sich in 1½ und 2fach kohlens. Salz umändern; letzteres ist als Arzneimittel gebräuchlich und führt den Namen doppelt kohlensaures Kali, säuerliches koh-

lensaures Kali. Bicarbonas kalicus. Kali bicarbonicum. Kali carbonicum acidulum. Dasselbe läßt sich nach folgenden Methoden darstellen: a.) Man fülle eine 10 Pfund haltende runde Flasche mit Kohlensäuregas (S. Acid. carbonic.) und schütte in dieselbe eine Auflösung von 1 Unze kohlens. Kali in 1½ Unzen dest. W. Die Flasche verschließe man mit einem Kork, jedoch nicht luftdicht, stelle sie an einen kühlen Ort, öffne solche zuweilen, damit die absorbirte Kohlensäure durch atmosphärische Luft ersetzt und so das Gleichgewicht zwischen der äußern und der in der Flasche befindlichen Luft erhalten werde. Das Kali nimmt die erforderliche Menge Kohlensäure, um in 2fach kohlensaures Salz überzugehen, auf und scheidet sich binnen einigen Tagen in Krystallen aus. Man gieße die übrige Lauge ab, spüle die Krystalle mit wenig kaltem Wasser schnell ab, bringe sie aufs Filter und lasse sie in gelinder Wärme trocknen. Aus der abgegossenen Lauge schießen beim freiwilligen Verdunsten noch Krystalle an, die man gleich der zuerst erhaltenen trocknet und dann zusammen in einem gut verstopften Glase aufbewahrt. b.) Man gieße eine concentrirte kohlensaure Kaliauflösung in eine flache Steingutschüssel, stelle diese in ein Faß, worin sich eine gährende Flüssigkeit befindet, z. B. in den Gährbottig der Branntweinbrenner und Bierbrauer, wo das Kali die aus derselben entweichende Kohlensäure absorbirt und in Krystallen anschießt. Nach Trommsdorf kann man sich eine gährende Mischung selbst folgendermaßen bereiten: Man teigt 1 Pfund geschrotenes Gerstenmalz gehörig mit kochendem Wasser ein, setzt 1 Pfund gemeinen Zuckersyrup und eine Tasse Bierhefen hinzu, sobald die Mischung auf 20—24° R. abgekühlt worden; dann schüttet man das Ganze in eine geräumige Flasche, die durch eine Röhre mit Woulf'schen Flaschen, in welchen die Auflösung des einfach kohlens. Kalis enthalten ist, in Verbindung steht. Nach Verlauf ½ Stunde hebt der Gährungsproceß an, und das kohlensaure Gas strömt ununterbrochen in die alkalische Auflösung ein und wird von dem Kali aufgenommen. Entwickelt sich kein kohlensaures Gas mehr, so ist der Proceß beendigt, und die abgegohrne Flüssigkeit kann dann auf Branntwein benutzt werden. c.) Man gieße eine concentrirte Auflösung von einfach kohlensaurem Kali in ein oben weites Gefäß, stelle dieses auf einen Teller, auf welchem sich concentrirte Essigsäure befindet, und bedecke das Ganze mit einer Glocke. Durch Anziehung der Essigdämpfe bildet sich in der Salzauflösung ein Antheil essigsaures Kali, und die dadurch auf den andern Theil des kohlensauren Kali übertretende Kohlens. des zerlegten kohlensauren Salzes verwandelt denselben in 2fach kohlensaures Kali, welches sich in Krystallen ausscheidet. Derselbe Erfolg findet statt, wenn zu der Auflösung des kohlensauren Kalis so lange unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen verdünnte Essigsäure gesetzt wird, bis sich Kohlensäure zu entwickeln anfängt. Aus der in gelinder Wärme bis zum Salzhäutchen verdunsteten Lauge krystallisirt doppelt kohlensaures Kali und das essigsaure Kali bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Werden 2 Pfund kohlensaures Kali in 3 Maaß Wasser aufgelöst, allmählich 1½ Pfund Weinstein hinzugesetzt, das Ganze erwärmt, filtrirt und das Filtrat gelinde verdunstet,

so krystallisirt in der Kälte 2fach kohlensaures Kali, und neutrales weinsteinsaures Kali bleibt in der Lauge zurück. Das nach diesen Methoden dargestellte doppelt kohlens. Kali muß aber nochmals umkrystallisirt werden, um es ganz rein zu erhalten. d.) Man löse 1 Pfund einfach kohlensaures Kali in seinem gleichen Gewicht W. auf, setze zu der Auflösung 6 Unzen kohlensaures Ammoniak, erhitze das Gemenge in einer flachen Schale gelinde so lange, bis das sich entbindende Ätzammoniak verflüchtiget ist, filtrire und lasse erkalten. Das 2fach kohlensaure Kali krystallisirt aus der Flüssigkeit heraus. Bei größeren Quantitäten kann das Ammoniak überdestillirt werden. Das Ammoniak gibt hierbei seine Kohlens. an das Kali ab und verflüchtiget sich im kohlensäurefreien Zustande. e.) Man stelle trocknes zerstoßenes kohlensaures Kali auf einer flachen Schüssel ausgebreitet auf den Fußboden eines stark bewohnten Zimmers oder an einen Ort, wo sich Kohlensäure angehäuft befindet. Nach einiger Zeit erscheint das Kali feucht, und zerfließt wohl auch vollkommen, nach und nach wird es wieder trocken und hat sich jetzt in 2fach kohlensaures Salz umgewandelt. Durch Auflösen in etwas erwärmtem Wasser und gelindes Verdunsten wird es krystallisirt erhalten. Das einfach kohlensaure Kali sättiget sich im aufgelösten Zustande weit schwerer mit Kohlensäure, als wenn es derselben trocken dargeboten wird.

Ist das auf eine oder die andere Art dargestellte 2fach kohlensaure Kali noch nicht vollständig mit Kohlensäure gesättigt, was daran zu erkennen ist, daß Ätzsublimatauflösung nicht weiß, sondern gelb von einer Auflösung desselben niedergeschlagen wird, so muß noch so viel Kohlensäure durch solches hindurch geleitet werden, bis es vollkommen gesättigt erscheint, bis es nämlich der Ätzsublimat weiß fällt und auf die Pflanzenfarben keine alkalische Reaction mehr ausübt.

Das 2fach kohlensaure Kali bildet tafelartige Krystalle, die an der Luft Kohlensäure verlieren und sich nach und nach in 1½ kohlensaures Kali verwandeln. Schneller erleidet es diese Verwandlung im luftleeren Raume oder wenn seine Auflösung über 60 R. erwärmt wird. Beim trocknen Erhitzen verliert es so viel Kohlensäure, daß es wieder zu einfachem kohlensaurem Salz zurückgeht. Es ist in 4 Theilen kaltem W. auflöslich; die Auflösung schmeckt mild salzig, nicht alkalisch, ist ohne Wirkung auf das Curcumäpapier und schlägt die Talkerde aus dem Bittersalz nicht nieder, obwohl eine Zersetzung beider Salze erfolgt, die Bittererde aber in der überschüssigen Kohlensäure aufgelöst bleibt. Wird jedoch die Mischung erhitzt, so scheidet sich, indem die Kohlensäure entweicht, die Erde aus. Seine Auflösung nimmt beim Erwärmen mit Eisen solches unter Entbindung von Wasserstoffgas auf; es entsteht eine Verbindung von kohlens. Eisen und kohlens. Kali, die durch Abdampfen eine gelbrothe Masse gibt, die sich wieder in Wasser auflöst. In Alkohol ist das 2fach kohlens. Kali unauflöslich. Es zersetzt alle Salze, welche Natrum, alkalische Erden, Metalloxyde, Ammoniak oder organische Basen zur Grundlage haben, wobei alle diejenigen Basen, welche sich mit Kohlensäure verbinden können, als kohlensaure Salze abgeschieden werden, oder auch als

saure kohlensaure Salze aufgelöst bleiben. Es besteht aus 1 At. Kali 2 At. Kohlens. und 1 At. W.

Das reine 2fach kohlensaure Kali muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, an der Luft nicht feucht werden und beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen einen Gewichtsverlust von 31 Procent erleiden. Auf schwefel- und salzsaure Salze wird es wie das einfach kohlens. Kali geprüft. Mit 1½ kohlens. Kali verunreinigt reagirt es noch alkalisch und präcipitirt den Ätzsublimat, wie angegeben, mit gelblicher Farbe.

Das 1½ kohlensaure Kali bildet sich, wenn eine Auflösung des 2fach kohlensauren Salzes einige Zeit gekocht wird; es entweicht ¼ der gebundenen Kohlensäure und beim Erkalten krystallisirt das Salz in kurzen 4seitigen Pyramiden. Die Krystalle haben zwar einen milden, doch noch laugenhaften Geschmack, sind nicht völlig luftbeständig, sondern zeigen in feuchter Luft Neigung zum Zerfließen, reagiren auch auf Veilchensaft und Curcumäpapier alkalisch. Dieses Salz wurde zuerst von Dörffurt (Neues deutsches Apothekerbuch 2. Theil S. 1090.) näher erkannt und beschrieben.

Natrum carbonicum. Carbonas natricus. Alkali minerale. Sal Sodae. Kohlensaures Natrum. Mineralalkali. Sodasalz.

Das kohlensaure Mineralalkali wird seit langer Zeit an den Küsten von Egypten, Spanien und Frankreich durch Verbrennung der dort wachsenden Pflanzen in Gruben gewonnen. Es wird aber daselbst nicht durchs Auslaugen der Asche, wie es bei Bereitung der Pottasche geschieht, dargestellt, sondern man stößt die noch glühende Asche mit eisernen Stäben zusammen, so daß sie sich in Klumpen ballt, und bringt sie in diesem Zustande unter dem Namen Soda in den Handel. Sie hat eine schwärzliche Farbe und enthält alle die Unreinigkeiten, welche die gemeine Pflanzenasche hat, nemlich schwefelsaure Salze, Kochsalz, Kohle, Kieselerde, Schwefelnatrium rc. Die reichsten an kohlensaurem Natrum sind die alexandrinische und spanische; schlechter ist die aus den im Meere selbst wachsenden Tangarten gewonnene, mit dem Namen Kelp bezeichnete, Sorte, welche aber Jodnatrium enthält, das ihr jetzt einen besondern Werth ertheilt. In den am Meeresufer und im Meere selbst wachsenden Pflanzen wird durch den Lebensproceß das Kochsalz in pflanzensaures Natrum verwandelt, aus welchem sich dann beim Verbrennen kohlensaures Natrum erzeugt. Die beste Soda enthält nicht über 40 pC. reines kohlensaures Natrum. Ein reineres Salz ist die aus Ungarn kommende Soda, die sich daselbst auf dem Boden einiger durch Sonnenhitze ausgetrockneter Landseen in beträchtlicher Menge findet. Auch finden sich dergleichen mit Natrum bedeckte ausgetrocknete Seen in Persien, Egypten und Ostindien. Das Natrum ist ferner in den heißen Quellen Islands und in vielen Mineralquellen enthalten. Ein kalkhaltiger, mit Kochsalz oder Glaubersalzauflösung getränkter Boden ist der Erzeugung des kohlens. Natrums günstig, da die überwiegende

Menge Kalk die Zersetzung jener Salze befördert. Auf gleichem Grund beruht das Auswittern des kohlens. Natrums aus alten Mauern, wenn der Kalk dieser Wände mit kochsalzhaltigem W. gelöscht worden ist. Die meiste Soda wird jetzt aus dem Glaubersalze künstlich bereitet. Es werden neml. 9 Theile wasserfreies Glaubersalz mit 9 Theilen Kreide oder statt derselben mit 7 Th. gebrannten Kalks und 5 Th. Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einem Reverberirofen bei nach und nach verstärkter Hitze geglüht, bis die Masse teigartig erscheint, dann, mit einer Krücke durchgearbeitet, hierauf auf einen steinernen Boden gebracht und, während sie noch heiß ist, in kleine Stücke zerschlagen. Diese künstliche Soda sieht der ausländischen vollkommen gleich; sie besteht aus kohlens. Natrum, Schwefelcalcium, Schwefelnatrium und Kohlentheilchen. In der Glühhitze wird das Glaubersalz durch die Kohle, welche sich sowohl mit dem Sauerstoff der Schwefels., als dem Sauerstoff des Natrums verbindet, in Schwefelnatrium verwandelt; durch die kohlensaure Kalkerde diese Verbindung aber wieder in der Art zerlegt, daß durch Austausch der gegenseitigen Bestandtheile Schwefelcalcium und kohlensaures Natrum entsteht. Ein geringer Antheil der beiden Schwefelmetalle bleibt unzersetzt dem kohlens. Natrum beigemengt. Zum pharmaceutischen Gebrauch kann man sich vorzugsweise der ungarischen Soda bedienen, von welcher 2 Sorten, eine krystallisirte und eine kalzinirte im Handel vorkommen; doch ist auch jede andere, nicht zu sehr mit anderweitigen Stoffen verunreinigte, Soda eben so gut anwendbar, wenn sie vorher durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden ist. Man löse deshalb das rohe kohlensaure Natrum in seinem gleichen Gewicht kochenden Wassers auf, filtrire die noch heiße Auflösung und stelle sie an einen kühlen Ort. Die angeschossenen Krystalle sind dann schnell mit wenig Wasser abzuwaschen, bei gewöhnlicher Wärme zu trocknen und in verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Ort aufzuheben. Gay-Lussac (Annal. d. Ch. et d. Ph. LV. p. 221) empfiehlt folgendes Verfahren zur Reinigung des rohen kohlens. Natrums: Man nimmt das krystallisirte Salz, wäscht solches und löst es in der Hitze auf, rührt während des Erkaltens, was durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes W. befördert werden kann, unausgesetzt mit einem Spatel um, wodurch die regelmäßige Krystallisation gestört wird und sich blos sandartige Krystalle ausscheiden. Zuweilen erfolgt die Krystallisation selbst bei starker Erkältung nicht, tritt dann aber plötzlich ein; und in diesem Zeitpunkt ist es vorzüglich nöthig, das Zusammenhängen der Krystalle durch schnelles Umrühren zu verhüten. Durch Hineinwerfen einiger schon gebildeter Krystalle in die Auflösung in dem Augenblick, wo sie anfängt, übersättigt zu werden, läßt sich der Verzögerung der Krystallisation begegnen. Das krystallisirte Salz ist hierauf in einen Trichter zu legen, dessen Schnabel mit ein wenig Baumwolle verstopft worden und nachdem die anhängende Lauge abgetropft ist, mit kleinen Quantitäten dest. W. zu benetzen, vor jeder neuen Benetzung aber zu warten, bis das vorige W. abgeflossen ist. Das Abwaschen ist zu beendigen, wenn das abgelaufene W. nach zuvoriger Sättigung mit Salpeters. durch Silbersalpeter keine Trübung mehr erfährt.

Auf diese Weise wird man über die Hälfte des angewandten Salzes ganz reines kohlens. Natrum erhalten, indem die fremden Salze in der Lauge zurückbleiben. Die Mutterlauge und die Waschwässer können abgedampft und das krystallisirte Salz als rohes unreines Natrum verwendet werden.

Im Kleinen läßt sich kohlensaures Natrum darstellen, durch Zerlegung des Glaubersalzes oder Kochsalzes mittelst kohlens. Kali. 1.) 16 Theile Glaubersalz und 7 Theile kohlensaures Kali werden mit einander in so wenig als möglich, siedheißem W. aufgelöst und die Auflösung in die Kälte gestellt. Beide Salze zersetzen sich durch doppelte Verwandtschaft in kohlensaures Natrum und schwefels. Kali; letzteres krystallisirt größtentheils beim Erkalten der Lauge heraus, das übrige dann, wenn die Flüssigkeit noch weiter verdampft wird. Nach Entfernung des schwefels. Kali und nochmaligem Verdampfen der Lauge krystallisirt nun kohlensaures Natrum, das durch nochmaliges Umkrystallisiren von noch anhängendem schwefels. Kali befreit werden muß. Man kann auch 2 Theile völlig zu Pulver zerfallenes Glaubersalz und 1½ Th. kohlensaures Kali in einem Tiegel zum glühenden Fluß bringen, die fließende Masse in einen Mörser ausgießen, pulvern und mit 3 Th. kochendem W. übergießen. Hat das Gemenge unter öfterem Umrühren einige Zeit gestanden, so scheide man die Flüssigkeit von dem Rückstande durch einen Spitzbeutel ab und bringe sie durch Verdunsten zur Krystallisation. Die hier angewandte Quantität W. löst blos das Natrum nicht aber das schwefels. Kali auf, welches letztere als solches, nachdem es durch Auflösen im heißen W. u. Erkalten der Auflösung in Krystallen gebracht worden, benutzt werden kann. 2.) 16 Theile Kochsalz und 20 Theile kohlensaures Kali löse man zusammen in 32 Theile kochendem W. auf und stelle die Auflösung an einen nicht zu kühlen Ort. Es schießt nun zuerst Digestivsalz in spießigten Krystallen oder in dünnen Säulen an, von denen die Lauge noch warm abzugießen und nun einer Temperatur unter 0 R. auszusetzen ist. Jetzt krystallisirt kohlensaures Natrum mit etwas Digestivsalz verunreinigt; man gieße die Lauge ab und lasse sie bis zum erscheinenden Salzhäutchen verdunsten, wo sich abermals Digestivsalz ausscheiden wird, das man absondert und nun die Lauge wieder in die Kälte stellt, wo aufs Neue kohlensaures Natrum krystallisirt. Diese Abdampfungen und Absonderungen der krystallisirten Salze sind so lange fortzusetzen, bis nur ein unkrystallisirbarer Rückstand bleibt. Alles auf diese Weise erhaltene kohlensaure Natrum muß von dem noch anhängenden Digestivsalz durch öftere Umkrystallisirung möglichst gereinigt werden. Diese Ausscheidung des Natrums aus dem Kochsalz hat manche Schwierigkeit, da hier die neuen Produkte, das Digestivsalz und das kohlensaure Natrum, hinsichtlich ihrer Auflöslichkeit in Wasser nicht sehr verschieden sind; sie gelingt übrigens noch am besten in den Wintermonaten. Die starke Temperaturerniedrigung befördert die Cohäsionskraft des kohlensauren Natrums, während sich die des Digestivsalzes unter gleichen Umständen nicht vermehrt; daher krystallisirt in der Kälte nur vorzugsweise das Erstere.

Das kohlensaure Natrum krystallisirt in wasserhellen, schiefen, rhombischen Säulen und deren Abänderungen; es schmeckt kühlend alkalisch, doch schwächer als das kohlensaure Kali, und bedarf zu seiner Auflösung 2 Theile kaltes, aber nur 1 Theil kochendes Wasser. Seine Auflösung reagirt alkalisch und entwickelt mit Säuren übergossen unter lebhaftem Aufbrausen kohlensaures Gas. In Alkohol ist es unauflöslich. In trockner Luft bedeckt es sich bald mit einem weißen mehlartigen Staub, zerfällt endlich ganz zu einem weißen Pulver, wobei es den grösten Theil seines Krystallwassers einbüßt. Das von selbst zerfallene kohlensaure Natrum ist als Arzneimittel gebräuchlich, unter der Benennung trocknes gereinigtes kohlensaures Natrum (Natrum carbonicum depuratum siccum). Das gröblich zerriebene krystallisirte Natrum wird hierzu auf mit Papier belegten Sieben an einem sonnigen Ort, oder in einem mäßig warmen Zimmer der Wärme ausgesetzt, bis es in ein vollkommen trocknes Pulver zerfallen ist, das durch ein Sieb geschlagen und an einem trocknen Ort aufgehoben werden muß. Das krystallisirte kohlens. Natrum schmilzt in gelinder Wärme in seinem Krystallwasser; dieses entweicht aber erst bei verstärkter Hitze gänzlich und wasserfreies kohlensaures Natrum bleibt zurück. Letzteres kommt in der Hitze leichter in Fluß, als das kohlensaure Kali und ein Gemenge aus beiden kohlensauren Alkalien ist noch leichtflüssiger als jedes allein. Das krystallisirte kohlensaure Natrum besteht aus 1 At. Natrum, 1 At. Kohlensäure und 10 At. Wasser, enthält also über die Hälfte seines Gewichts Krystallisationswasser. Im zerfallenen Zustande besitzt es gewöhnlich noch 5 At. Wasser; doch hat die Temperatur, in welcher das kohlens. Natr. zerfallen ist, hierauf großen Einfluß, so daß es veränderliche Quantitäten Wasser enthalten kann. Das wasserleere Salz der Luft ausgesetzt, zieht wieder Wasser daraus an. In warmer Luft nimmt das noch 1 At. Wasser haltende Salz zugleich auch Kohlensäure auf. Ein chemisch reines kohlensaures Natrum ist nur aus dem essigsauren Natrum auf den beim kohlensauren Kali angezeigten Weg zu erhalten, oder auch dadurch, daß eine gesättigte und filtrirte Auflösung des kohlensauren Natrums so lange einer Atmosphäre von Kohlensäuregas ausgesetzt bleibt, bis sich alles kohlensaure Natrum in das doppelt kohlensaure Salz verwandelt hat, d. h. bis sich aus der Flüssigkeit kein klein krystallisirtes Salz mehr abscheidet, dieses dann mit wenig kaltem dest. Wasser abgespühlt, getrocknet und hierauf in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird. Durch das Glühen verliert das saure kohlensaure Natrum die Hälfte seiner Kohlensäure und sein Krystallwasser und verwandelt sich wieder in kohlensaures Natrum.

Die gewöhnlichste Verunreinigung des kohlensauren Natrums ist die mit Kochsalz und Glaubersalz. Das Kochsalz wird durch Silbersalpeterauflösung und das Glaubersalz durch Barytsalpeterauflösung entdeckt, durch die auf Zusatz dieser Reagentien in der vorher mit reiner Salpetersäure etwas übersättigten Auflösung des kohlensauren Natrums entstehenden weißen unauflöslichen Niederschläge. Es kann aber auch schwefligsaures Natrum und Schwefelnatrium beigemengt enthalten, wo es dann im ersten Fall durch aufgegossene

Schwefelsäure schwefelige Säure, im zweiten Schwefelwasserstoffgas entwikkelt. Metallische Beimischungen geben sich durch die Niederschläge zu erkennen, die in seiner vorher mit Salzsäure schwach übersättigten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, Cyaneisenkalium und Gallustinktur hervorgebracht werden. Das wasserleere kohlens. N. erstarrt mit W. übergossen zu einer starren Salzmasse.

Das kohlensaure Natrum ist gleich dem kohlensauren Kali fähig, noch mehrere Verhältnisse von Kohlensäure aufzunehmen und in anderthalb oder doppelt kohlensaures Natrum überzugehen. Das letztere, das doppelt oder saure kohlensaure Natrum (Bicarbonas natricus, Natrum carbonicum acidulum), wird sehr häufig als Arzneimittel angewendet; die Bereitungsweise ist ganz dieselbe, wie bei dem Kali carbonicum acidulum, daher auch die dort angeführten Bereitungsweisen hier angewendet werden können. Es wird jetzt häufig fabrikmäßig dargestellt, indem man das gröblich zerstoßene oder auch verwitterte kohlensaure Natrum so lange einer mit Kohlensäure erfüllten Atmosphäre aussetzt, bis es ganz mit dieser gesättigt ist. Das kohlensaure Natrum sättigt sich wie das Kali im festen Zustande weit leichter mit dieser Säure, als wenn es in Wasser aufgelöst derselben dargeboten wird. Nach Berzelius soll man in ein Gemenge von 3 Th. verwitterten kohlens. Natrums und 1 Th. des nicht verwitterten so lange kohlensaures Gas leiten, als solches von dem Salze aufgenommen wird. Im Kleinen bereitet man es zweckmäßig nach Schäffers Angabe auf folgende Weise: Es wird ein großer Glastrichter mit zerstückten Krystallen von kohlens. Natrum angefüllt, derselbe mit einer porcellanenen Abrauchschale bedeckt, umgekehrt, und nun mittelst einer Gasleitungsröhre durch die Spitze des Trichters Kohlensäuregas (aus Kreide mittelst verdünnter Schwefelsäure entbunden) in das Salz geleitet, nachdem man, um das zu schnelle Entweichen der Kohlensäure zu verhüten, den jetzt untern Rand des Trichters mit etwa 1 Loth Wasser umgeben hat. In kurzer Zeit bedeckt sich das kohlens. Natrum mit einer weißen Kruste, während das ausgeschiedene Krystallwasser, immer mit kohlens. Natrum geschwängert, theils in die Schale abfließt, theils die Kruste durchdringt und so der Kohlensäure eine möglichst große Oberfläche darbietet, wodurch sich das Salz schnell mit der Säure sättigt. Zweckmäßiger ist es noch, das bei 30° R. zerfallene kohlensaure Natrum statt des krystallisirten anzuwenden und in dieses so lange Kohlensäure zu leiten, bis eine Probe des Salzes die Quecksilbersublimatauflösung nicht mehr gelb, sondern weiß niederschlägt, ein Zeichen, daß die vollständige Sättigung des Salzes mit Kohlensäure erfolgt ist. Beim ersten Hindurchleiten der Kohlens. ist selten ein vollkommen gesättigtes Salz zu bekommen, weil das mit der Kohlensäure entweichende W. einen Theil des Salzes höher wässert und beim Trocknen es etwas basisch macht. Man muß daher nach Schindler dasselbe bei 30° trocknen, dann nachher noch eine kurze Zeit Kohlensäure hindurch leiten und es schnell trocknen. Man kann auch mit Hülfe des kohlensauren Ammoniaks die Sättigung des kohlens. Natrums leicht bewerkstelligen, wenn man über eine Auflösung desselben kohlensau-

res Ammoniak bei gelinder Wärme abdestillirt, oder 1 Th. kohlensaures Ammoniak mit 3 bis 4 Th. krystallisirten kohlensauren Natrums zusammenreibt, so lange bis keine Stückchen Natrum oder Ammoniak zu erkennen sind, worauf das breiartige Gemenge an der Sonne getrocknet wird. Das kohlensaure Natrum entzieht hierbei dem kohlens. Ammoniak die zu seiner Sättigung erforderliche Menge Kohlensäure und verwandelt sich dadurch in doppelt kohlens. Natrum, während das Ammoniak gasförmig entweicht. Eine sehr zweckmäßige Bereitungsweise des mehrerwähnten Salzes hat Smith (Pharm. Centralbl. 1830 S. 90) beschrieben, die bei größern Quantitäten vorzüglich zu empfehlen ist.

Um das nach ein oder der andern Verfahrungsweise dargestellte doppelt kohlens. Natrum von fremden Salzen oder einem noch dabei befindlichen nicht völlig gesättigten Antheil einfach kohlens. Salzes zu befreien, übergieße man es mit seinem gleichen Gewichte destill. Wassers und lasse es damit 12 Stunden lang unter öfterem Umrühren in Berührung. Das Salz wird dann von der überstehenden Flüssigkeit durch ein Colatorium getrennt, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet.

Das doppelt kohlensaure Natrum ist in 13 Theilen kalten Wassers auflöslich, bei freiwilliger Verdunstung seiner Auflösung krystallisirt es in geschobenen 4seitigen Tafeln; gewöhnlich wird es aber nur in undeutlichen Krystallen, die zusammenhängende weiße Rinden bilden, oder als eine kleinkörnige Masse erhalten. Es zerfällt nicht an der Luft, wird aber, derselben längere Zeit ausgesetzt, etwas unscheinbar, verliert Kohlensäure und efflorescirt dann als einfach kohlensaures Natrum. Man muß dieses Salz daher stets an einem kalten Ort in einem verschlossenen Glase aufbewahren. Sein Geschmack ist kaum noch alkalisch, sondern vielmehr schwach prickelnd, fast säuerlich; auch löst es sich ziemlich schwer im Munde. Es reagirt auf Curcumäpapier nicht mehr alkalisch; allein Fernambuktinktur wird davon noch violett und geröthetes Lakmuspapier blau gefärbt. Beim Erhitzen seiner wässerigen Auflösung oder, wenn es mit kochendem W. übergossen wird, entweicht ½ At. Kohlensäure, und es bleibt anderthalb kohlensaures Natrum zurück. Wird die Auflösung desselben gelinde verdunstet, so entweicht auch ein Antheil Kohlensäure,; jedoch schießt ein Theil Salz beim Erkalten unverändert daraus an. In kaltem trübt es die Auflösungen der Talkerde nicht und verhält sich in seinen übrigen Eigenschaften dem doppelt kohlensauren Kali ähnlich. Es besteht aus 1 At. Natrum, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser.

Die Reinheit dieses Salzes wird auf die bei Kali carbonicum acidulum angegebene Weise geprüft. Ist ihm einfach oder anderthalb kohlensaures Salz beigemengt, so schmeckt und reagirt es stark alkalisch, ist in weniger als 13 Th. Wasser auflöslich und fällt Quecksilbersublimat nicht weiß, sondern gelblich. Beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen erleidet es einen Gewichtsverlust von 36,8 Proc. 100 Gran desselben sättigen 89 Gran krystallisirte Weinsteinsäure und geben dabei 94 bis 100 Cubikzoll kohlensaures Gas aus.

Anderthalb kohlensaures Natrum bildet sich, wie schon erwähnt wurde, beim Erhitzen des in Wasser gelösten doppelt kohlensauren Natrums und kommt auch natürlich vor unter dem Namen Trona-Salz. Das aus den Natrumseen in Ungarn und in Afrika auswitternde Salz besteht zum Theil aus anderthalb kohlensaurem Natrum, es verwandelt sich aber, wenn seine Auflösung einige Zeit im Kochen erhalten wird, ganz in einfach kohlensaures Salz. Das 1½fach kohlens. Salz ist leichter als das 2fach und schwerer als das einfach kohlensaure Natrum im Wasser auflöslich. Es fatiscirt nicht in der Luft, reagirt und schmeckt alkalisch. Bestandtheile: 3 At. Kohlensäure, 2 At. Natrum und 4 At. Wasser. Durch starkes Erhitzen geht es in einfach kohlensaures Salz zurück.

Calcaria carbonica. Carbonas calcicus. Kohlensaure Kalkerde.

Die kohlensaure Kalkerde findet sich in der Natur sehr reichlich verbreitet. In größter Menge ist sie im Mineralreich vorhanden, und Alles, was in der Mineralogie Kalk genannt wird, ist kohlensaure Kalkerde. Sie kommt krystallisirt vor als Kalkspath, häufiger aber ohne bestimmte Gestalt als Marmor, Kreide, Mondmilch u. s. w. Der durchsichtige krystallisirte Kalkspath, der reine weiße Marmor ist reiner kohlensaurer Kalk; einen weniger reinen kohlensauren Kalk stellt die Kreide dar. Im Thierreiche findet sich die kohlensaure Kalkerde ebenfalls häufig; sie macht daselbst die Hauptmasse der Schalthiergehäuse (Austern rc.) aus; desgleichen bestehen größtentheils aus ihr, in Verbindung mit etwas phosphorsaurer Kalkerde und wenig Leim, die Krebssteine, Eierschalen, Corallen u. s. w. Künstlich wird kohlensaure Kalkerde erzeugt bei der Zersetzung eines in Wasser aufgelösten Kalksalzes durch kohlensaure Alkalien und bei der Einwirkung der Kohlensäure und der kohlensauren Alkalien auf Kalkwasser oder mit Wasser befeuchteten Ätzkalk.

Die kohlensaure Kalkerde stellt im fein zertheilten Zustande ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Sie ist in Wasser kaum löslich; denn 1 Theil wird erst von 16 bis 24 Tausend Theilen Wassers aufgelöst; heißes Wasser nimmt noch weniger davon auf; aber einige Salze, wie schwefel- und salzsaures Kali, befördern die Auflösung derselben. Im Glühfeuer verliert der kohlens. Kalk seine Kohlensäure und wird ätzend; Hinzutreten von Wasserdämpfen beschleunigt die Entfernung der Kohlensäure sehr. Wird er in einem Schmelztiegel stark zusammengedrückt, und dieser verschlossen, so läßt er seine Kohlensäure auch bei starker Glühhitze nicht fahren, sondern erweicht und schmilzt zu einer dem carrarischen Marmor ähnlichen Masse zusammen. Bestandtheile: 1 At. Kohlensäure und 1 At. Kalkerde.

Die kohlensaure Kalkerde löst sich in wäßriger Kohlensäure auf. Kalkwasser wird durch kohlensaures Gas getrübt; durch mehr aber wieder ganz klar, wenn noch etwas dest. Wasser zugesetzt wird. Diese Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Kohlensäure röthet Lakmus, wirkt aber auf Curcumä-

und Rhabarbarpapier gleich einem Alkali. So wie die Kohlensäure des Wassers wieder verdunstet, sondert sich auch die kohlensaure Kalkerde wieder ab. Fast alle Quellwasser enthalten kohlensaure Kalkerde vermittelst freier Kohlensäure aufgelöst; werden nun diese Wasser bis zum Sieden erhitzt, so entweicht die Kohlensäure, und die sich ausscheidende kohlensaure Kalkerde giebt zur Entstehung des sogenannten Pfannensteins in den Theekesseln Gelegenheit.

In chemischer Hinsicht findet zwischen der kohlensauren Kalkerde des Mineralreichs und jener des Thierreichs, zufällige Verunreinigungen abgerechnet, kein Unterschied statt; anders verhält es sich aber in medizinischer Hinsicht, hier muß der thierischen Kalkerde der Vorzug eingeräumt werden. Die Austerschalen, Eierschalen und Krebssteine werden durch Kochen mit Wasser und Abbürsten von allem anhängenden Schmutz befreit und nach dem Trocknen durch Stoßen oder Reiben in ein unfühlbares Pulver gebracht, welches als solches aufbewahrt wird; oder es wird mit Wasser zu einem Brei angerührt und mittelst eines Trichters zu kleinen Kügelchen gebracht.

Baryta carbonica. Carbonas baryticus. Kohlensaure Baryt- oder Schwererde.

Die kohlensaure Baryterde findet sich in der Natur nur selten, indem man sie bis jetzt nur in England, Obersteiermark, Sibirien gefunden hat. Sie kommt daselbst theils krystallisirt, theils in unregelmäßigen Stücken vor und wird Witherit genannt. Man bereitet sie künstlich durch Fällung mit kohlensaurem Kali aus ihrer Auflösung in Säuren oder am vortheilhaftesten auf die Weise, daß man eine filtrirte Auflösung von Schwefelbaryum in Wasser (S. Baryt.) mit einer Auflösung von einem kohlensauren Alkali vermischt, so lange, als ein weißer Niederschlag — kohlensaure Baryterde — entsteht, diesen dann von der überstehenden Flüssigkeit trennt, mit heißem Wasser auswäscht, bis dieses ganz geschmacklos abläuft, ihn hierauf trocknet und aufbewahrt.

Die Baryterde hat eine große Neigung, unauflösliche Verbindungen einzugehen. Wird nun zu einem aufgelösten Barytsalz eine Auflösung eines kohlensauren Alkalis gesetzt, so entsteht durch Austausch der Bestandtheile beider Salze kohlensaure Baryterde und ein in der Flüssigkeit aufgelöst bleibendes, aus der Säure des zersetzten Barytsalzes und dem Alkali bestehendes, Neutralsalz. Beim Vermischen der Schwefelbaryumauflösung mit einer kohlensauren Alkalilösung zieht das Baryum den Sauerstoff und die Kohlensäure des Alkalisalzes an, damit kohlensaure Baryterde bildend, und entläßt dafür an das Metall des Alkali den Schwefel, wodurch ein im Wasser leicht auflösliches Schwefelmetall gebildet wird.

Die künstlich dargestellte kohlensaure Baryterde erscheint als ein zartes weißes Pulver, welches geschmacklos, feuerbeständig und nur in 4300 Th. kaltem Wasser, in heißem aber etwas leichter löslich ist. Die natürliche kohlens. Baryterde ist dagegen fast ganz in W. unlöslich. Sie läßt die Säure in der

Weißglühhitze nicht fahren; sobald aber Wasserdunst über sie hinstreicht, erfolgt die Entbindung mit der größten Schnelligkeit und schon in geringerer Hitze, wobei die Erde zu Hydrat wird. Vermengt man die kohlensaure Baryterde mit $\frac{1}{20}$ ihres Gewichts Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge zum Glühen, so wird durch die Reaction der Kohle die Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt und Ätzbaryt erhalten. Die kohlensaure Baryterde ist auflöslich in kohlensaurem Wasser, welches $\frac{1}{850}$ Theil aufnimmt. Wird daher ein aufgelöstes Barytsalz mit einer Auflösung des sauren kohlensauren Kalis vermischt, so bleibt der entstandene kohlensaure Baryt, wenn hinlänglich Wasser vorhanden ist, in der überschüssigen Kohlensäure aufgelöst. Aus dieser Auflösung scheidet sich der kohlensaure Baryt wieder aus, wenn die Kohlensäure durch Sieden oder Ausstellen an die Luft entweicht. Schüttelt man eine Auflösung des schwefelsauren Kalis oder schwefels. Natrums mit kohlensaurer Baryterde, so zerlegen sich diese Salze unter Austausch ihrer Bestandtheile in schwefelsaure Baryterde und in kohlensaures Kali- oder Natrum, dagegen der umgekehrte Fall eintritt, wenn jene Salze mit Wasser gekocht werden. In der Verwandtschaft zur Kohlensäure geht die Baryterde den Alkalien und andern Erden vor, daher diese kohlensauren Verbindungen eine Zersetzung erleiden, wenn sie mit Ätzbaryt in Reaction kommen.

Die reine kohlensaure Baryterde muß schön weiß, geschmack- und geruchlos seyn, sich in verdünnter Salz-, Salpeter- und Essigsäure unter Aufbrausen vollständig auflösen, und die entstandenen Auflösungen müssen von Schwefelsäure weiß und so vollständig gefällt werden, daß die überstehende Flüssigkeit sich in der Wärme ohne Rückstand völlig verflüchtigen läßt. Metallische Verunreinigungen werden entdeckt, wenn die neutralen Auflösungen der Erde in Säuren mit Schwefelwasserstoff farbige Niederschläge geben.

Magnesia carbonica. Carbonas magnesicus. Magnesia alba. Kohlensaure Magnesia oder Talkerde. Weiße Magnesia.

Die Talkerde geht mit der Kohlensäure 3 verschiedene Verbindungen ein; sie bildet ein basisches, ein neutrales und ein doppelt kohlensaures Salz. Das erstere ist die officinelle kohlensaure Talkerde, gewöhnlich weiße Magnesia genannt. Sie wird jetzt größtentheils fabrikmäßig dargestellt aus bittersalzhaltigen Mineralwassern, so wie aus der Mutterlauge des Meeres und solcher Salzsoolen, welche salzsaure Talkerde aufgelöst enthalten. Die Magnesia wird aus diesen Flüssigkeiten durch kohlensaure Kaliauflösung gefällt; oder wenn sich in der Nähe ein Mineralwasser befindet, welches kohlensaures Natrum enthält, kann auch dieses als Fällungsmittel angewendet werden. In den Apotheken bedient man sich zur Ausscheidung der Magnesia des käuflichen Bittersalzes; man löst 1 Theil desselben in 6 Th. kochenden Wassers auf, filtrirt die Auflösung, bringt sie zum Sieden und schüttet nun eine ebenfalls mit kochen-

dem Wasser gefertigte und filtrirte Auflösung von 1 Theil kohlensauren Kalis in 6 Th. Wasser hinzu, läßt hierauf das Gemenge unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel ½ Stunde lang sieden, setzt das doppelte Volumen heißes Wasser hinzu und bringt nun den Inhalt des Kessels in ein reines hölzernes Gefäß, damit die ausgeschiedene Erde sich absetzen kann. Sobald letzteres erfolgt ist, wird die überstehende Lauge abgegossen, der Niederschlag mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis alle Salztheile entfernt sind, dann derselbe noch feucht auf Druckpapier oder auf mit Leinwand bedeckte Rahmen gebracht und an einem mäßig warmen Ort getrocknet. In Fabriken wird der Magnesia die bestimmte Form dadurch gegeben, daß man sie noch feucht in hölzerne Formen bringt, die keinen Boden haben und auf einem absorbirenden Körper, entweder Gyps oder breiten mäßig gebrannten Backsteinen, sitzen. Das weiche Präparat wird mit einem Stück Holz oder Blech von der Größe der Öffnung der Form gelinde eingedrückt, so daß es dieselbe vollkommen ausfüllt und keine hohlen Räume bleiben. Sobald die Stücke von der Form abgenommen werden können, stürzt man sie um, so daß sich der absorbirende Körper des Wassers so schnell als möglich bemächtigen kann, und damit die Theilchen der Magnesia durch ihr eignes Gewicht nicht zusammenbacken. Die Leichtigkeit der Magnesia hängt gar sehr von der Schnelligkeit dieser Handgriffe ab und von dem darauf erfolgenden raschen Austrocknen in einer geheitzten Trockenkammer. Nach vollkommenem Austrocknen werden die einzelnen Stücke von aller fremdartigen, die Oberfläche derselben verunreinigenden Materie sorgfältig gereiniget. Wenn die Magnesia recht weiß und locker erscheinen soll, so müssen auch die Auflösungen beider Salze — des Bittersalzes und des kohlensauren Kalis — sehr verdünnt seyn und kochend mit einander gemischt werden. Ist die noch feuchte Magnesia einer starken Frostkälte ausgesetzt gewesen, und thaut sie nachher in einer warmen Stube wieder auf, so zerfällt sie in ein überaus leichtes, schönes, zartes Pulver. Die Magnesia fällt aber körniger und schwerer aus, wenn die Auflösungen der beiden Salze im concentrirten Zustande zusammenkommen. Bucholz hatte angegeben, daß die Magnesia von der größten Leichtigkeit ausfalle, wenn die Fällung derselben aus dem Bittersalz durch im Überschuß zugesetztes kohlensaures Natrum geschehe, und die Auflösungen beider Salze kalt zusammengegossen würden, daß aber das Präparat dichter und schwerer ausfalle, wenn kein überschüssiges Natrum vorhanden sey, und das Gemisch ½ Stunde siedend auf einander wirke. Das Natrum hat aber die Eigenschaft, sich mit der kohlensauren Magnesia zu einem Doppelsalze zu verbinden, wenn mehr davon vorhanden ist, als die Zerlegung des Bittersalzes erfordert; dieses Doppelsalz wird durch Kochen nicht zersetzt, und nur äußerst langsam erst beim Auswaschen, und bleibt daher der Magnesia beigemischt. Will man sich jedoch des kohlensauren Natrums zur Zersetzung des Bittersalzes bedienen, so muß man von demselben etwas weniger nehmen, als zur totalen Zersetzung des Bittersalzes erforderlich ist, um die Entstehung der kohlensauren Natrum-Magnesia zu verhindern. Da 14 Th. kohlensaures Natrum 12 Th. Bittersalz er-

fordern zur Zerlegung, so wird jener Zweck erreicht, wenn auf diese Quantität nur 13 Th. genommen werden. Auch das kohlensaure Kali bildet mit der Magnesia ein ähnliches Doppelsalz; aber diese Verbindung ist so leicht zersetzbar, daß sie schon bei Behandlung mit Wasser in ihre Bestandtheile zerfällt.

Die weiße Magnesia kommt meistens in blendend weißen, mehr oder weniger leichten, festen, aber nicht harten Stücken vor, die bei sanftem Druck sich etwas zusammendrücken lassen, beim Zerbrechen aber wie Stärke knacken, oder sie erscheint auch als ein äußerst lockeres Pulver, welches zwischen den Fingern eben das Gefühl, als der Puder, hervorbringt. Die schwerere Magnesia fühlt sich mehr feinsandig, körnig, pulverförmig an, hat aber bei der Rezeptur den Vortheil, daß sie sich mit andern Pulvern schneller und gleichförmiger vermischen läßt, als die leichte, dahingegen diese sich mehr unter Mixturen oder zum Gebrauch für sich eignet. Sie ist geruch- und geschmacklos, reagirt kaum oder nur sehr schwach alkalisch und löst sich leichter im kalten (1 Th. in 2500 Th.), als heißen Wasser (1 Th. in 9000 Th.) auf. In verdünnter Schwefelsäure ist sie leicht auflöslich, ohne daß ein Rückstand bleibt oder die Auflösung trübe erscheint. Mit den Säuren bildet die Talkerde bitter schmeckende Salze; daher auch ihr Name Bittererde. Die weiße Magnesia verliert schon in gelinder Glühhitze ihre Kohlensäure und ihr Wasser. Sie besteht in 100 Th. aus 44,641 Talkerde, 35,738 Kohlensäure und 19,621 Wasser. Als basisches Salz kann sie auch angesehen werden, als aus 2 At. Talkerde, 1½ At. Kohlensäure und 2 At. W. bestehend. Berzelius betrachtet sie jedoch zusammengesetzt aus 3 At. neutraler kohlensaurer Talkerde und 1 At. Talkerdehydrat. Anfangs wurde die Magnesia alba aus der Salpetermutterlauge dargestellt, die man entweder zur Trockne abdunstete, bis zum Glühen erhitzte, den trocknen Rückstand mit Wasser auslaugte und trocknete, oder die man mit Pottaschenauflösung so lange versetzte, als noch ein Niederschlag erfolgte. Man nannte sie Magnesia nitri; sie war aber bedeutend mit Kalkerde, Thonerde und Gyps verunreiniget, da die Salpetermutterlauge außer wenig salzsaurer Talkerde viele anderweitige erdige Salze enthält. Den Namen Magnesia muriatica, womit die weiße Magnesia auch wohl zuweilen noch bezeichnet wird, hat sie von ihrer Darstellung aus der Mutterlauge der Salzsoolen bekommen. Früher wurde die in England verfertigte Magnesia (Magnesia anglica) ihrer besondern Leichtigkeit und Reinheit wegen vorzüglich geschätzt; jetzt ist dieser Vorzug längst verschwunden, da die in deutschen Fabriken dargestellte Magnesia jener in allen Eigenschaften gleich kommt. Aus der zuerst von der ausgeschiedenen Magnesia getrennten Flüssigkeit, die das durch Austausch der Bestandtheile der zusammengebrachten Auflösungen des Bittersalzes und des kohlensauren Kalis entstandene schwefelsaure Kali enthält, kann das letztere Salz durch Verdunsten und Krystallisiren der Lauge gewonnen werden, wenn vorher das noch in derselben befindliche freie Kali mit Schwefelsäure gesättigt wurde.

Neutrale kohlensaure Talkerde kommt im Mineralreiche als eine weiße oder gefärbte erdige Masse vor, die Magnesit genannt wird, seltner in Krystallen, in welcher Form sie der krystallisirten kohlensauren Kalkerde ähnlich ist. Künstlich erscheint sie in Krystallen, wenn die Auflösung der zweifach kohlensauren Talkerde der freiwilligen Verdampfung ausgesetzt ist, wo mit dem Wasser die Hälfte der Kohlensäure verfliegt, und das Salz in kleinen 6seitigen Prismen anschießt. Diese Krystalle sind die neutrale kohlensaure Talkerde, die aus 1 At. Kohlensäure, 1 At. Talkerde und 3 At. Wasser besteht. In trockner Luft verliert die krystallisirte kohlensaure Kalkerde ihr Wasser, wird milchweiß, undurchsichtig, behält aber die Form und die Kohlensäure. Wird die neutrale kohlensaure Talkerde mit kaltem Wasser übergossen, so zerfällt sie in zweifach kohlensaure Talkerde, welche sich auflöst, und in basische kohlensaure Talkerde (weiße Magnesia), welche als unauflöslich zurückbleibt; kochendes Wasser verwandelt sie in dieselbe Verbindung, ohne etwas aufzulösen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Die zweifach kohlensaure Talkerde findet sich in einigen kohlensauren Wassern, kann aber nicht in fester Form dargestellt werden. Man erhält sie, wenn man die basische kohlensaure Talkerde in wässeriger Kohlensäure auflöst, oder eine Auflösung des Bittersalzes mit einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali oder Natrum versetzt, wo beide Salze sich zwar gegenseitig zersetzen, aber so viel Kohlensäure vorhanden ist, daß 2fach kohlensaure Talkerde entsteht, die mit dem neugebildeten schwefelsauren Salze auf, gelöst bleibt. Die Auflösung der doppelt kohlensauren Kalkerde schmeckt bitter, röthet Lakmus, reagirt aber auf Veilchensaft und Curcumäpapier alkalisch. Sie scheidet sich bis zum Sieden erhitzt in basisch kohlensaure Magnesia, die zu Boden sinkt und in Kohlensäure, die gasförmig entweicht. Wird sie dem Einfluß der Luft ausgesetzt, so krystallisirt daraus neutrale kohlensaure Talkerde, wobei ebenfalls Kohlensäure sich verflüchtiget.

Es ist nun auch erklärlich, warum beim Fällen des Bittersalzes mit kohlensaurem Alkali nicht, wie man erwarten sollte, die neutrale kohlens. Magnesia, sondern das basische Talkerdesalz entsteht. Die neutrale kohlens. Magnesia erleidet nemlich, sobald sie mit Wasser in Berührung kommt, die oben angeführte Zersetzung in basisches und 2fach kohlensaures Salz. Damit nun letzteres ebenfalls in basisches Salz zersetzt werde, muß die Talkerde im Kochen mit kohlensaurem Alkali gefällt und das Kochen ziemlich lange fortgesetzt werden, um die Zerlegung vollkommen zu bewerkstelligen. Geschieht die Fällung des Talkerdesalzes durch das kohlensaure Alkali ohne Anwendung von Wärme, so bleibt, wie bereits erwähnt, ein Theil Magnesia als 2fach kohlensaure Talkerde aufgelöst, die folglich verloren gehen würde.

Eine reine Magnesia alba darf mit Wasser angerührt und zwischen Curcumäpapier gelegt, dasselbe nicht röthen, auch dem mit ihr gekochten Wasser keinen salzigen Geschmack oder die Eigenschaft mittheilen, Baryt- und Silbersalze zu fällen, indem sie sonst mit kohlensaurem Alkali, schwefel- und

salzsauren Salzen verunreiniget seyn würde. In verdünnter Schwefelsäure muß sie sich vollkommen auflösen; bleibt ein Theil liegen oder fällt ein Theil aus der Auflösung wieder zurück, so daß erst durch viel zugesetztes kochendes Wasser eine vollständige Auflösung erfolgt, so enthält sie Kalkerde oder Gyps. Die mit destillirtem Wasser verdünnte schwefelsaure Auflösung darf auch weder von 2fach kohlensaurem Kali, noch von Sauerkleesäure getrübt oder gefärbt werden, welches ebenfalls Verunreinigung mit Kalkerde anzeigen würde. Kieselerde, die der Magnesia dadurch beigemengt werden kann, wenn zur Fällung eine kieselerdehaltige Kaliauflösung angewendet wurde, bleibt bei der Auflösung der Magnesia in verdünnter Salpetersäure im gallertartigen Zustande zurück. Thonerde gibt sich zu erkennen, wenn in der schwefelsauren Magnesia-Auflösung auf Zusatz von wenig Kali Alaunkrystalle entstehen. Eisengehalt offenbart sich, wenn die Auflösung in verdünnter Salzsäure mit Gallustinktur einen blauschwarzen Niederschlag erzeugt; auch nimmt eine solche Magnesia beim Glühen eine gelbe Farbe an. Beigemengtes Stärkemehl gibt mit kochendem Wasser Kleister. Auch hat sich in einer käuflichen Magnesia einmal Selen gefunden. Diese Magnesia wurde durch Glühen roth und hinterließ in Salzsäure aufgelöst einen Rückstand, der beim Verbrennen rettigartig roch, sich in Königswasser auflöste und durch schwefligsaures Ammoniak gefällt wurde, folglich alle Eigenschaften von Selen hatte.

Die Magnesia alba entwickelt aus dem Salmiak Ammoniak und zersetzt auch die offizinellen metallischen Salze; sind letztere im Wasser unauflöslich, so erfolgt die Zersetzung nur dann, wenn sie mit der Magnesia unter Zusatz von Wasser zusammengerieben werden.

Ferrum carbonicum. Carbonas ferricus. Kohlensaures Eisen.

Die gasförmige Kohlensäure greift das Eisen nicht an; die tropfbarflüssige löst hingegen dasselbe vollständig auf. Die Auflösung enthält dasselbe als Oxydul und im doppelt kohlensauren Zustande; als solches ist es auch in den eisenhaltigen Mineralwassern aufgelöst enthalten, kann aber nicht in fester Form dargestellt werden. Das neutrale Eisenoxydul ist als Arzneimittel aufgenommen und bildet sich, wenn ein im Wasser aufgelöstes Eisenoxydulsalz mit einer Auflösung eines kohlensauren Alkalis zusammen kommt. Es findet sich auch schon gebildet im Mineralreiche, als Eisenspath krystallisirt, der von weißer, gelber oder schwarzer Farbe vorkommt. Die Darstellung des künstlichen neutralen kohlensauren Eisenoxyduls ist mit sehr vielen Schwierigkeiten verbunden wegen der überaus großen Neigung des Oxyduls, im feuchten Zustande in Oxyd überzugehen. Hauptbedingung bei seiner Bereitung ist, den Zutritt der Luft möglichst abzuhalten. Es sind verschiedene Vorschriften zu seiner Darstellung vorhanden, die bald mehr bald weniger ein reines Präparat liefern. 1.) Man gieße in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche

eine heiße Auflösung von 12 Th. oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls und setze sogleich eine ebenfalls heiße Auflösung von 9 Th. doppelt kohlensaurem Natrum hinzu. Der sich absetzende weiße Niederschlag ist nun durch ein mit heißem Wasser genäßtes Filter von der Flüssigkeit zu trennen, schnell einigemal mit kochendem (luftfreien) Wasser auszuwaschen, zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier stark auszupressen und zu trocknen. Das Trocknen läßt sich am Besten auf die Art bewerkstelligen, daß man das Filter nebst Inhalt dick mit heißer Habergrütze umschüttet, welche als eine im hohen Grade hygroscopische Substanz das Austrocknen des Präparats sehr beschleunigt. Das völlig trockne Salz ist in kleinen luftdicht verschlossenen Gläsern zum Gebrauche aufzubewahren. Das kohlensaure Eisenoxydul fällt fast weiß aus, (welche Farbe es auch eigentlich besitzen sollte), wenn das Abfiltriren und Auswaschen desselben in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas, z. B. in einem mit Kohlensäuregas gefüllten Fasse verrichtet und so der Einfluß der atmosphärischen Luft möglichst abgehalten wird. Daum in Würzburg befolgt beim Trocknen des kohlensauren Eisenoxyduls ein sinnreiches Verfahren; er bringt nemlich das gut ausgewaschene und zwischen Leinwand gepreßte Präparat in festen Stücken in eine Schweinsblase, verbindet diese luftdicht und hängt solche im Winter in die Nähe des Ofens, im Sommer aber an einen sonnigen Ort, bis das Präparat vollkommen trocken geworden. (Buchn. Rep.)

2.) Buchner bedient sich zur Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls des Eisenchlorürs, dessen Auflösung er mit einem Überschuß von kohlensaurem Ammoniak zerlegt, die Flasche zur Abhaltung der Luft fest verschließt und den Niederschlag sich ablagern läßt. Sobald dies geschehen ist, wird das überstehende Wasser abgegossen, der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und derselbe auf ein Filter gebracht. Zur schnellern Entfernung des anhängenden Wassers, welches vorzüglich die Umwandelung des Oxyduls in Oxyd befördert, wird nun der Niederschlag auf dem Filter nochmals, aber mit Alkohol, ausgewaschen, dann sogleich zwischen Fließpapier ausgepreßt und an warmer Luft getrocknet. 3.) Wilkens (Ann. der Pharm. X S. 86) fällt eine kochende Auflösung des reinen Eisenvitriols mit etwas überschüssigem kohlensauren Natrum, kocht das Gemenge so lange, bis der anfangs gallertartige Niederschlag pulverförmig geworden, bringt hierauf das Ganze auf einen leinenen Beutel, krazt den mit der Luft in Berührung kommenden Niederschlag anfangs mit einem eisernen Spatel ab und hält denselben so viel wie möglich unter der Flüssigkeit. Nach gutem Ablaufen der Flüssigkeit wird die dünne Oxydlage von der Oberfläche abgenommen, und das übrige kohlensaure Eisenoxydul in einer Realschen Presse mit dest. Wasser so lange ausgesüßt, bis Barytauflösung in dem Durchgelaufenen keine Trübung mehr erzeugt, wozu aber lange Zeit gehört; hierauf wird das Präparat rasch in einen papiernen Beutel, dieser wieder in eine angefeuchtete Blase gegeben und fest zugebunden. Das Ganze bleibt nun einer Temperatur von 50—60 R. so lange ausgesetzt, als noch Gewichtsverlust erfolgt, (wozu wenigstens 5—6 Wochen erforderlich sind) worauf dann das Präparat aus dem

Beutel genommen und aufbewahrt wird. Moldenhauer (Geigers Magazin XXXI S. 220) zersetzt das schwefelsaure Eisenoxydul mit kohlens. Ammoniak, füllt das Gefäß mit heißem dest. Wasser bis zum Pfropfen, läßt den Niederschlag absetzen, süßt solchen mehrmals mit Wasser aus, bringt ihn dann auf ein Filter von grobem Löschpapier, legt dieses zusammen, umwickelt es mit einem mit Äther befeuchteten leinenen Lappen und preßt es stark aus; das Präparat wird dann unter der Glocke einer Luftpumpe völlig getrocknet.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist im frisch gefällten Zustande weiß, verändert sich aber schnell ins grünlich blaue und wird beim Trocknen, indem dabei immer auch bei der sorgfältigsten Behandlung etwas Oxyd entsteht, von dunklerer Farbe erhalten. Buchner erhielt es von brauner Farbe, Wilkens von grauer und Moldenhauer von weißgrüner Farbe. Als Wilkens das kohlensaure Eisenoxydul zu früh, so daß es nur scheinbar trocken war, aus der Blase genommen hatte, zersetzte es sich beim Zerreiben augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwickelung. Das scharf getrocknete Präparat verliert an der Luft nur langsam seine Kohlensäure; es zersetzt sich dann auch, mit Wasser angefeuchtet, nur langsam. Mit Säuren muß es stark aufbrausen und die Auflösung eine grünliche, nur wenig ins gelbliche übergehende, Farbe besitzen. Es ist in Wasser und Alkohol unauflöslich, löst sich aber in kohlensaurem Wasser auf und zersetzt sich beim Glühen in einer pyropneumatischen Glasröhre in Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas, wobei schwarzes magnetisches Eisenoxydul im Rückstande bleibt. Das kohlensaure Eisenoxydul besteht im reinen Zustande aus gleichen Atomen Kohlensäure und Eisenoxydul. Das natürliche kohlensaure Eisenoxydul (der Eisenspath) verwandelt sich an der feuchten Luft nur langsam unter Verlust der Kohlensäure in Eisenoxydhydrat.

Um ein gleich bleibendes Präparat zu erhalten, muß man es in der Blase möglichst austrocknen, hierauf zerreiben, durchsieben, und in einem mit Papier bedeckten Gefäß einige Tage dem Einfluß der trocknen Luft ausgesetzt lassen, wobei es zwar etwas Kohlens. verliert und eine mehr bräunliche Farbe annimmt, allein es erleidet dann nach dem Dispensiren keine Veränderung mehr, welches außerdem der Fall ist und Mißtrauen von Seiten des Kranken erregen kann.

Das doppelt kohlensaure Eisenoxydul, welches nur im aufgelösten Zustande bestehen kann, schmeckt dintenartig zusammenziehend, wird beim Sieden zersetzt, und an der Luft stehend scheidet sich Eisenoxydhydrat aus, wobei die Kohlensäure gasförmig entweicht. Es reduzirt das Goldchlorid und wird von Gallustinktur nach und nach blauschwarz gefärbt. Es besteht aus 1 At. Eisenoxydul und 2 At. Kohlensäure. Die natürlichen kohlensauren Eisenwasser enthalten entweder nur so viel Kohlensäure, um mit dem Eisenoxydul das 2fach kohlensaure Salz darzustellen, oder die Kohlensäure ist in einem bedeutenden Übermaaß in denselben enthalten, in welchen letztern dann auch das 2fache Eisensalz viel fester gebunden ist, so daß viele dergleichen Wasser, erst

wenn sie längere Zeit an der Luft gestanden, ihren Eisengehalt verloren haben.

Mit dem Eisenoxyd geht die Kohlensäure eine nur schwache Verbindung ein; wird eine Eisenoxydsalzauflösung durch kohlensaures Kali gefällt, so enthält der Niederschlag kaum eine Spur von Kohlensäure. Das beim Zutritt der Luft getrocknete und dadurch in Oxyd übergegangene kohlens. Eisenoxydul enthält jedoch noch so viel Kohlensäure, daß es, wiewohl nur schwach, mit Säuren aufbraust; beim scharfen Austrocknen verliert es aber alle Kohlensäure. Der Eisenrost, der durch die Feuchtigkeit der Luft sich aus dem Eisen erzeugt, ist aber ein basisches kohlensaures Eisenoxyd. Derselbe löst sich in Säuren mit Aufbrausen auf und gibt in einer Destillirgeräthschaft erhitzt, kohlensaures Gas in Verbindung mit Wasserdämpfen.

Plumbum carbonicum. Carbonas plumbicus. Kohlensaures Bleioxyd.

Weder die gasförmige, noch die mit Wasser verbundene Kohlensäure greift das metallische Blei an; die Bleioxyde ziehen aber aus der Luft mit Feuchtigkeit auch Kohlensäure an, und das mit kohlensauren Alkalien aus den Bleisalzen gefällte Bleioxyd ist mit Kohlensäure verbunden. Blei, lange dem Wasser und der Luft ausgesetzt, bekommt einen weißen Beschlag von kohlensaurem Bleioxyde. Die Kohlensäure zerlegt auch den Bleiessig theilweise und scheidet kohlensaures Bleioxyd daraus ab. Wenn metallisches Blei den Dünsten der Essigsäure ausgesetzt wird, so wird es dadurch in kohlensaures Blei verwandelt, indem die Essigsäure hierbei eine Zerlegung erfährt und sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure zur Bildung des kohlensauren Bleies liefert. Im gewöhnlichen Leben erhält dieses Salz den Namen Bleiweiß (Cerussa), und da es früher ausschließlich in Venedig bereitet wurde, nannte man es auch venetianisches Bleiweiß. Es gibt 2 Bereitungsarten. Die älteste, auch jetzt noch am häufigsten befolgte Methode besteht darin, daß man Blei in dünne Platten gestreckt, spiralförmig mit Zwischenräumen aufrollt und den Dünsten heißen Essigs aussetzt. Die Rolle ruht hierbei senkrecht auf einem hölzernen Kreuze in thönernen Töpfen, welche mit Essig nur so weit gefüllt sind, daß er die Bleirolle nicht erreicht. Die Töpfe sind mit Bleiplatten verschlossen und in Kasten geschichtet, welche in Pferdemist, Lohe oder frischen Dünger gegraben werden, wo durch die sich entwickelnde Wärme der Essig in Dampf verwandelt wird. Die Erhitzung kann auch zweckmäßiger durch einen eigenen Ofen geschehen. Nach einiger Zeit findet sich die Oberfläche des Bleies mit einer Rinde von Bleiweiß bedeckt, die man abklopft und mit stählernen Meisseln abkratzt. Das unzersetzte Blei ist wieder einzusetzen und derselben Behandlung zu unterwerfen, bis es völlig in kohlensaures Blei verwandelt worden ist. Nach der 2ten Methode läßt man in basisch essigsaure Bleioxydlösung (dargestellt aus Bleizuckerlösung, die so lange mit Bleiglätte gekocht wurde, als sich davon auflöste) so lange kohlensaures

Gas treten, als ein Niederschlag von kohlens. Blei entsteht, kocht die vom Niederschlag abgesonderte Flüssigkeit wieder mit Bleiglätte, leitet dann neuerdings Kohlensäure durch die Bleilösung und wiederholt dieses Verfahren bis zur Aufarbeitung der Materialien. Das kohlensaure Gas, welches brennende Kohlen liefern, oder dasjenige, welches sich bei der geistigen Gährung erzeugt, kann hierzu benutzt werden; auch hat man versucht, die aus kohlensäurehaltigen Quellen sich entbindende Kohlens. zur Fällung des Bleiweißes anzuwenden; doch erscheint in diesem Fall der Präcipitat nur dann vollkommen weiß, wenn das Gas vorher durch eine heiße verdünnte saure Bleizuckerlösung streicht, welche die geringen Spuren von Schwefelwasserstoff entfernt, die dem kohlensauren Gase sehr oft beigemischt sind, und welche die weiße Farbe des Präparats beeinträchtigen würden. Die Kohlensäure verwandelt das basisch essigsaure Bleioxyd, sich mit einem Theil des Oxydes zu Bleiweiß verbindend, in neutrales essigsaures Salz (Bleizucker), das dann durch Kochen mit Glätte wieder in basisches Salz zurückgeführt wird. Es bildet sich auch Bleiweiß, wenn feingepulverte Glätte mit wäßriger Lösung von kohlens. Kali und etwas Essig lange der Luft ausgestellt bleibt. So wie auch Bleiweiß entsteht, wenn 3 Th. geröstete und feingepulverte Bleiglätte mit 1 Th. Kochsalz und einer zureichenden Menge Wasser zu einem Brei angemacht werden; hierauf wird dieser Brei in flachen Schüsseln unter öfterem Umrühren der Luft ausgesetzt und, nachdem er schön weiß geworden ist, ausgelaugt, getrocknet und verpackt. Es entsteht hier zuerst basisches Chlorblei, und Natrum scheidet sich aus: das letztere zerlegt, nachdem es Kohlensäure angezogen hat, durch doppelte Wahlverwandtschaft das basische Chlorblei; dadurch entsteht kohlensaures Bleioxyd und Kochsalz, wovon sich das letztere ablaugen läßt.

Das nach der ersten Methode bereitete Bleiweiß ist eine matte, los zusammenhängende oder pulverige schwere Masse. Die zusammenhängenden aus übereinander geschichteten Lamellen bestehenden Stücke, die bei dem Abklopfen der Bleiplatten abspringen, heißen Schieferweiß. Das nach der 2ten Methode dargestellte Bleiweiß ist pulverig. Wird dieses oder das feingeriebene Schieferweiß mit Gummiwasser angerieben und in viereckige Tafeln geformt, so macht es das Farbematerial aus, das im Handel unter dem Namen Cremnitzerweiß vorkommt. Das gewöhnliche Bleiweiß ist mehr oder weniger mit Kreide oder Schwerspath, auch wohl Gyps, versetzt. Das Bleiweiß wird mit diesen Zusätzen auf einer Mühle fein gemahlen und in kleine kegelförmige Hüte geformt. Im Handel unterscheidet man mehrere Sorten Bleiweiß. Das Holländische ist nie völlig weiß, weil durch die Art der Erwärmung immer etwas Schwefelwasserstoffgas entsteht, welches der weißen Farbe Eintrag thut. Das englische dagegen, bei welchem wahrscheinlich eine andere Art der Erwärmung statt findet, ist von ganz weißer Farbe. Am wenigsten weiß ist das deutsche Bleiweiß; auch hat es oft $\frac{3}{4}$ fremden Zusatz.

Das Bleiweiß ist von beträchtlicher Schwere, an den Fingern und auf dem Papier stark abfärbend. Das damit bestrichene Papier gibt, an einem

Lichte entzündet, kleine Bleikügelchen, indem das Oxyd durch die Kohle des Papiers reduzirt wird. Das Bleiweiß ist ferner leicht zerbrechlich, in seinen kleinsten Theilchen staubartig, geruch- und geschmacklos, so wie im Wasser fast unauflöslich, wenn es sorgfältig ausgewaschen worden war. In Salpeter- und Essigsäure ist es völlig auflöslich, mit welchen Säuren es krystallisirbare Salze gibt. Beim Glühen verwandelt es sich mit Verlust der Kohlensäure erst in Massikot oder Bleigelb, dann bei langsamem Fortglühen in Mennige, und zuletzt fließt es in einem stärkern Feuer, wie alle Bleioxyde, zu einem durchsichtigen sehr flüssigen Glase, welches wie Wasser durch den Tiegel dringt. Vor dem Löthrohre wird es leicht zu metallischem Blei reducirt, welches auch geschieht, wenn man dasselbe mit Öl angeknetet oder mit der Hälfte Kali und ¼ Kohle vermengt in einem Tiegel glüht. Ätzkalienauflösung löst das Bleiweiß im Kochen auf, und die Auflösung setzt beim Erkalten kleine, silberweiße Schuppen ab, die sich am Lichte grau färben. Die Anziehung des Bleioxyds zur Kohlensäure ist fast eben so groß, als der der feuerbeständigen Alkalien; denn das Bleioxyd entzieht auf nassem Wege dem kohlensauren Kali und Natrum zum Theil die Kohlensäure, so wie auf der andern Seite die Ätzkaliflüssigkeit dem kohlensauren Bleioxyd Kohlensäure raubt. Salpetersaure Kalkerde und kohlensaures Bleioxyd zersetzen sich gegenseitig; es krystallisirt salpetersaures Bleioxyd, während sich kohlensaure Kalkerde ausscheidet. In fetten Ölen ist das Bleiweiß in der Wärme auflöslich; es entstehen daraus die Bleipflaster; doch ist hierzu nur ein ganz reines Bleiweiß tauglich. Das gewöhnliche Bleiweiß dient als Malerfarbe, und es ist die einzige weiße Farbe, die in der Ölmalerei angewendet wird; zu diesem Behuf ist ein mit Kreide und Schwerspath vermengtes Bleiweiß eben so tauglich, wie reines kohlensaures Bleioxyd. Es zieht aber sowohl für den Farbenreiber als für den Maler große Beschwerden nach sich; auch ist es höchst ungesund, in einem Zimmer zu wohnen, in welchem das Getäfel mit dieser Farbe frisch angestrichen ist.

Ein zum medizinischen und chemischen Gebrauch bestimmtes kohlensaures Bleioxyd läßt sich aus dem Bleizucker durch Fällen mit einer kohlensauren Alkaliauflösung darstellen. Der Bleizucker wird hierzu in der erforderlichen Menge destill. Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt und so lange mit einer hellen Auflösung von kohlensaurem Natrum versetzt, als ein weißer Präcipitat sich ausscheidet. Derselbe muß auf dem Filter zu wiederholten Malen mit heißem dest. Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und als reines kohlens. Bleioxyd aufbewahrt werden. Das kohlensaure Bleioxyd wird auch als Nebenprodukt gewonnen bei Darstellung der essigsauren Alkalien mittelst Zerlegung des Bleizuckers. Es findet sich auch natürlich als Weißbleierz in farblosen durchsichtigen Krystallen. Das kohlensaure Bleioxyd ist zusammengesetzt aus 1 At. Bleioxyd und 1 At. Kohlensäure; ein solches neutrales Bleisalz wird aber nur aus den auflöslichen Bleisalzen durch kohlensaure Alkalien dargestellt. Das gewöhnliche im Großen dargestellte Bleiweiß besteht dagegen im reinen Zustande aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Kohlensäure, ist daher ein

basisch kohlensaures Salz und enthält auch stets etwas essigsaures Bleioxyd in seiner Mischung, das durch Wasser nicht auszuwaschen ist. Von letzterer Beimischung ist aber dasjenige Bleiweiß frei, welches durch Kohlensäure aus dem Bleiessig dargestellt wurde. Das neutrale kohlensaure Bleioxyd verhält sich übrigens dem basischen Salz gleich, taugt jedoch nicht zur Pflasterbereitung, indem die Pflastermasse keine Consistenz erlangt, sondern schmierig bleibt. Es erlangt aber diese Eigenschaft, wenn es mit der Hälfte Bleioxyd (Glätte) versetzt wird.

Ein von fremden Beimengungen freies Bleiweiß hinterläßt bei seiner Reduktion vor dem Löthrohre keinen Rückstand, sondern verwandelt sich ganz in metallisches Blei. Schwerspath, Gyps und weißer Thon bleiben bei der Auflösung des Bleiweißes in verdünnter Salpetersäure ungelöst zurück; vorhandene Kreide geht aber in die Auflösung mit über. Wird die salpetersaure Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und mit Alkohol digerirt, so löst sich die entstandene salpetersaure Kalkerde auf; das salpetersaure Bleioxyd bleibt dagegen, da es im Alkohol unauflöslich ist, im Rückstande. Nach Verdunsten des Alkohols wird die salpetersaure Kalkerde als ein zerfließliches Salz erhalten. Es sollen auch weißgebrannte Knochen dem Bleiweiße beigemengt worden seyn; wird die salpetersaure Auflösung eines solchen Bleiweißes mit Ammoniak gefällt, so verbindet sich dieses mit der Phosphorsäure aus den Knochen und bleibt mit dem salpeters. Ammoniak aufgelöst. Beim Verdunsten der Auflösung zur Trockne und bei Glühen des Rückstandes in einem Porcellantiegel bleibt verglaste Phosphorsäure zurück; 40 Theile derselben zeigen 100 Theile gebrannte Knochen an. Es soll auch schon schwefelsaures Bleioxyd oder Chlorblei statt Bleiweiß vorgekommen seyn; beide unterscheiden sich sogleich durch ihre Unauflöslichkeit oder Schwerauflöslichkeit in Salpetersäure. Ein Kupfergehalt zeigt sich durch die blaue Farbe, die das mit dem Bleiweiß digerirte Ammoniak annimmt. 100 Th. des scharf ausgetrockneten Bleiweißes müssen beim schwachen Glühen in einer kleinen Glaskugel 16,5 Proc. am Gewicht verlieren.

Acidum citricum. Zitronensäure.

Die Zitronensäure findet sich in verschiedenen sauren Pflanzensäften; a) mit wenig oder gar keiner Äpfelsäure in dem Saft der Zitronen, der Himbeeren und der Hagebutten; b) mit gleichviel Äpfelsäure gemischt, in dem Safte der Johannisbeeren, Erdbeeren, Heidelbeeren, Kirschen; und c) mit Weinsteinsäure im Marke der Tamarinden. Auch an Basen, namentlich an Kali und Kalkerde gebunden, ist sie in mehreren Pflanzenstoffen vorhanden. Aus dem ausgepreßten Saft der Zitronen läßt sie sich am bequemsten darstellen.

Eine einfache Methode ist folgende: Man vermische den Zitronensaft mit dem 4ten Theil seines Gewichts Alkohol von 0,84 und lasse die Mischung in einer verstopften Flasche einige Tage ruhig stehen; es sondert sich nun ein beträchtlicher schleimiger Satz ab; man gieße von diesem die überstehende helle Flüssigkeit ab, vermische sie wieder mit der vorigen Menge Alkohol und lasse

sie noch einige Tage stehen, worauf sie abermals vom Bodensatz abgegossen wird. Der Alkohol wird durch Destillation von der Flüssigkeit getrennt, und letztere bei sehr gelinder Wärme zur Syrupsdicke verdunstet. In einer starken Kälte scheidet sich die Zitronensäure aus der Flüssigkeit in Krystallen aus.

Ein anderes Verfahren, die Zitronensäure darzustellen, ist nachstehendes: Man befreit zuerst den Zitronensaft möglichst von Schleim durch ruhiges Stehenlassen und nachheriges Filtriren, oder klärt denselben durch Eiweiß. Der helle Saft wird dann in einem Gefäße von Zinn oder Porcellan zum Sieden erhitzt und demselben in kleinen Portionen, unter fortdauerndem Umrühren, fein gepulverte Kreide zugesetzt, bis die Säure mit Kalkerde gesättigt ist, d. h. bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die Flüssigkeit Lakmus nicht mehr röthet. Die Zitronensäure hat sich mit der Kalkerde zu citronensaurem Kalk verbunden, der ein unauflösliches Pulver darstellt; die Kohlensäure der Kreide aber ist in Gasform entwichen. Die über dem zitronensauren Kalk stehende Flüssigkeit wird abgegossen, letzterer aufs Filtrum gebracht und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis dieses farb- und geschmacklos abläuft. Aus dem zitronensauren Kalk wird die Zitronensäure durch die Schwefelsäure getrennt, die wegen größerer Verwandtschaft zur Kalkerde erstere verdrängt und sich an deren Stelle mit der Kalkerde zur schwefels. Kalkerde verbindet. Auf 10 Theile mit Zitronensaft gesättigter Kreide sind 9 Theile Vitriolöl von 1,845 sp. G. erforderlich, welches mit 40—50 Theilen Wasser zu verdünnen ist. Der zitronensaure Kalk wird mit der verdünnten Schwefelsäure, ohne Beihülfe äußerer Wärme, unter öfterm Umrühren, 24 bis 48 Stunden lang macerirt, nach welcher Zeit die vollständige Zersetzung des zitronensauren Kalks erfolgt ist. Die über dem jetzt gebildeten schwefelsauren Kalk stehende Flüssigkeit enthält die abgeschiedene Zitronensäure aufgelöst; sie wird von dem Niederschlag hell abgegossen und letzterer mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Auflösung der Zitronensäure nebst dem Abwaschwasser wird über freiem Feuer in einem Bleikessel oder bei geringeren Quantitäten in einer Porcellanschale, welche man in eine Auflösung von Chlorcalcium stellen kann, abgedampft, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Salzhäutchen zu bilden anfängt; dann stellt man die Schale sogleich zur Seite, damit die Säure herauskrystallisire, welches innerhalb 3—4 Tagen erfolgt. Versäumt man, die Schale beim Erscheinen des Salzhäutchens sogleich vom Feuer zu entfernen, so geschieht es oft, daß die Säure in kurzer Zeit zu einer schwarzen Masse zusammenbäckt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge ist schwarz; um die noch in ihr enthaltene Zitronensäure zu gewinnen, ist sie nach vorheriger Verdünnung mit Wasser wie frischer Zitronensaft zu behandeln. Enthält die Auflösung der Zitronensäure zitronensauren Kalk (welcher Fall eintritt, wenn zu wenig Schwefelsäure zur Zersetzung desselben genommen wurde), so verhindert dieser die Krystallisation, und er muß durch Zutröpfeln von Schwefelsäure zerlegt werden; ein geringer Überschuß von Schwefelsäure ist dagegen der Krystallisation günstig, indem sie den noch vorhandenen Antheil Schleim zertheilt, der die Krystallisation verhindert. Zu viel Schwefelsäure, welche erkannt wird,

wenn die Flüssigkeit mit Chlorbariumauflösung einen sehr starken Niederschlag gibt, muß durch Digeriren der flüssigen Zitronensäure mit zitronensaurem Kalk entfernt werden. Aus dem Johannisbeerensaft ist die Zitronensäure auf ähnliche Weise darzustellen; am besten gelingt dieses, wenn der Saft vorher gegohren hat, und der Alkohol abdestillirt wurde. Der Rückstand wird dann mit kohlensaurem Kalk gesättigt und aus dem mit Wasser gewaschenen Bodensatz mit verdünnter Schwefelsäure die Zitronensäure geschieden.

Die Zitronensäure krystallisirt in weißen, großen, 8seitigen Krystallen, die an ihren Endspitzen abgestumpft sind. Sind die Krystalle gelb, so werden sie durch öfteres Umkrystallisiren entfärbt, welche Entfärbung noch schneller erfolgt, wenn sie im aufgelösten Zustande mit etwas thierischer Kohle behandelt werden. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft und enthalten 18 pC. Wasser, wovon sie bei einer Wärme von + 30 R. die Hälfte verlieren und zu einem mehligen Pulver (verwitterte Zitronensäure) zerfallen, die andere Hälfte aber, die zum Bestehen der Säure unumgänglich nöthig ist, erst dann abgeben, wenn die Säure mit Basen in Verbindung tritt. Es kann daher auch dieser Antheil Wasser durch Wärme nicht ausgetrieben werden, denn kommt die Säure bei verstärkter Hitze in Fluß, so bildet sie eine braune durchscheinende Masse, aus welcher durch Wasser eine von der Zitronensäure verschiedene Säure in kleinen weißen Körnern dargestellt werden kann. Wird die Zitronensäure aber noch stärker erhitzt bei Zutritt der Luft, so erfolgt ihre vollständige Zersetzung und nur etwas Kohle bleibt als Rückstand. Geschieht die Erhitzung der Zitronensäure in einem Destillirapparat, so sind die Producte der Zerstörung derselben, kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Öl, Essigsäure, Wasser nebst einer eigenen Säure, der brenzlichen Zitronensäure, die sich von der Zitronensäure ebenso, wie die brenzliche Weinsteinsäure von der Weinsteinsäure unterscheidet.

Die Zitronensäure schmeckt sehr angenehm und noch etwas schärfer sauer, als die Weinsteinsäure. Sie erfordert $\frac{3}{4}$ kaltes und $\frac{1}{2}$ heißes Wasser zur Auflösung. Die sehr verdünnte Auflösung derselben zersetzt sich mit der Zeit von selbst, sich mit Schimmel bedeckend. Durch einige Wochen mit Alkohol digerirt, geht sie in Essigsäure über. Durch Kochen mit einem großen Verhältnisse Salpeters. wird sie anfangs in Sauerkleesäure, später in Essigsäure, durch Vitriolsäure aber nur in letztere verwandelt. Nach Berzelius (Pogg. Ann. XXVII. S. 281) liefert die Zitronensäure 2 Arten wasserhaltiger Krystalle, von denen die eine bei 100 C. kein Wasser verliert, während die andere die eine Hälfte des Wassers in einer niedern Temperatur verliert, so daß alsdann die Säure mit $\frac{1}{2}$ Wasser weniger, als im ersten Fall verbunden ist. Die ersteren Krystalle mit 1 At. W. schießen aus einer bei 100 C. gesättigten Lösung der S. in W. beim Erkalten an; die andere Art, mit 2 At. W. verbundene Krystalle, entstehen bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung von Zitronensäure. Die Zusammensetzung der wasserfreien Zitronensäure bezeichnet Liebig mit 4 At. Sauerstoff, 4 At. Wasserstoff und 4 At. Kohlenstoff. Von der Weinsteinsäure und Sauerkleesäure unterscheidet sich

die Zitronensäure vorzüglich darin, daß sie nicht, wie jene Säuren, die sonderbare Neigung hat, mit dem Kali ein saures schwerauflösliches Salz zu bilden; dann zweitens dadurch, daß sie, in wenig Wasser gelöst und mit Kalkwasser in Überschuß versetzt, so daß geröthetes Lakmus wieder blau wird, in der Kälte keinen Niederschlag erzeugt, dagegen aber beim Kochen eine starke Trübung und bedeutenden Präcipitat hervorbringt. Die Zitronensäure liefert mit allen Basen Salze. Die alkalischen Salze sind löslich, die der Erden und übrigen Metalloxyde dagegen größtentheils unlöslich; die unlöslichen sind in einem Überschuß von Zitronensäure löslich und mehrere bilden dann saure Salze. Der neutrale zitronensaure Kalk, der im völlig neutralen Zustande sich am besten durch Niederschlagung von zitronens. Natrum mit einer Auflösung von Chlorcalcium (beide Salzauflösungen heiß angewandt) darstellen läßt, ist im Wasser fast unauflöslich, aber auflöslich in einem Überschuß von Chlorcalcium, aus welcher Auflösung er sich dann beim Verdunsten wieder abscheidet. Der zitronens. Kalk ist in der Zitronens. auflöslich; ist die Säure stark verdünnt und die Auflösung in der Siedhitze geschehen, so scheidet sich nach hinreichender Concentration saurer zitronensaurer Kalk in blättrigen Krystallen ab, der sich beim Abwaschen mit W. zersetzt und einen Rückstand hinterläßt, der sich nicht ferner in der Säure auflöst. Es geht jedoch die Kalkerde auch mit der Zitronensäure eine anderweitige Verbindung ein, die gleichfalls ein saures Salz ist, aber zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, weiß wird und ganz durchkrystallisirt. Die zitronensauren Salze besitzen die merkwürdige Eigenschaft, bei Erhitzung bis gegen 200 C. nicht nur alles chemisch gebundene Wasser zu verlieren, sondern noch ⅓ At. Wasser mehr, welches aus den wesentlichen Bestandtheilen des Salzes selbst gebildet seyn muß, ohne dabei gelb oder braun zu werden. Dessenungeachtet scheint das Salz nicht zersetzt zu seyn; denn durch Eindampfen mit Wasser wird es mit den vorigen Eigenschaften und in der angewandten Quantität wiederhergestellt. Von den zitronensauren Salzen ist nur das Kalisalz als Arzneimittel gebräuchlich.

Die reine Zitronensäure muß die angeführten Eigenschaften besitzen und völlig farblos seyn. Ist ihr Weinsteinsäure substituirt worden, so gibt sie im aufgelösten Zustande beim Vermischen mit einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Kali wiederhergestellten Weinstein, der sich klein krystallinisch ausscheidet. Übrigens darf ihre Auflösung von Chlorcalcium und Chlorbarium nicht gefällt, und von Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt werden.

Der Zitronensaft selbst ist als Arzneimittel häufig im Gebrauch; die Zitronen müssen völlig reif seyn und vor dem Auspressen von der Schale und den Kernen befreit werden. Der frisch gepreßte Saft ist trüb und hat eine schleimige Consistenz. Um ihn aufzubewahren, läßt man ihn durch ruhiges Hinstellen aufklären und füllt ihn auf Flaschen, welche am besten umgelegt in einem Keller aufbewahrt werden. Die Oberfläche des Saftes mit einem fetten Öle zu bedecken, um dadurch den Zutritt der Luft abzuhalten, ist nicht empfehlungswerth, weil das mit der Zeit ranzig werdende Öl dem Saft einen unangenehmen Geruch und Geschmack mittheilt. Er erhält aber durch vor-

heriges Aufkochen eine größere Haltbarkeit. Den Zitronensaft durchs Abdampfen zu verstärken, ist nicht wohl thunlich, da er durch die Hitze sich leicht verändert und brandig wird. Man kann ihn jedoch, wenn er möglichst von Schleimtheilen befreit worden, durch den Frost verstärken, auf ähnliche Weise, wie oben beim Essig angeführt wurde. Der Zitronensaft enthält gewöhnlich so viel Säure, daß 3 Unzen desselben eine Drachma kohlensaures Kali völlig sättigen. Der käufliche Zitronensaft ist mancherlei Verfälschungen ausgesetzt; am gewöhnlichsten hat er einen Zusatz von Essig oder auch von andern Säuren, wie Weinsteinsäure, erhalten, oder es ist statt dessen der aus unreifen Weintrauben ausgepreßte Saft (Agrest) versendet worden, welcher letzterer ebenfalls Zitronensäure enthält und nur durchs Ansehen und den Geschmack vom Zitronensaft unterschieden werden kann. Die zugesetzte Essigsäure ist zu erkennen beim Sättigen des Zitronensaftes mit Kali, wobei er eine braune Farbe annimmt; und wird die neutrale Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und mit concentrirter Schwefels. übergossen, so läßt sich die Essigsäure durch den Geruch bemerken. Indessen ist diese Probe nicht völlig entscheidend, da sich schon etwas fertig gebildete Essigs. ursprünglich in den Zitronen befindet. Die Weinsteinsäure zeigt der auf zugetröpfelte Kaliauflösung entstehende Weinstein an. Ein durch Schimmeln verdorbener Zitronensaft oder ein solcher, der durch unvorsichtiges Auspressen einen bittern Geschmack erhalten hat, ist zum Arzneigebrauch untauglich.

Kali citratum. Zitronensaures Kali.

Das zum medizinischen Gebrauch bestimmte citronensaure Kali wird nicht aus der reinen Zitronensäure, sondern aus dem Zitronensaft dargestellt. Man sättigt den rohen Zitronensaft in der Wärme mit kohlensaurem Kali, läßt die neutrale Salzlauge einige Tage zum Absetzen stehen, gießt sie von dem entstandenen Bodensatz hell ab und verdunstet sie in einer Porzellanschale zur Trockne, wobei zuletzt nur sehr gelinde Wärme angewendet werden darf. Das feste Salz ist noch warm in ein trocknes Glas zu füllen und sorgfältig, vor dem Zutritt der Luft geschützt, aufzubewahren. Es hat eine bräunliche Farbe, ist pulverförmig, riecht fast wie frisch gebackenes Brod, und schmeckt kühlend salzig. Es besteht aus zitronensaurem Kali, vermengt mit den extraktiven, schleimigen und zuckerigen Theilen des Zitronensaftes. Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und zerfließt, ist daher leicht im Wasser auflöslich. Entstehen in seiner Auflösung auf Zusatz von Baryt- und Silberauflösung Niederschläge, die in verdünnter Salpetersäure unauflöslich sind, so ist das Salz mit schwefelsaurem Kali und Chlorkalium verunreiniget. Geringe Trübungen schaden dem Präparat nicht, da das Pottaschenkali immer einige Antheile dieser Salze beigemengt enthält, die aus diesem in das zitronens. Kali übergehen. Auf metallische Verunreinigungen ist es mit Schwefelwasserstoffs. zu prüfen. Sehr oft verordnen die Ärzte Zitronensaft und kohlensaures Kali zusammen als **Potio Riveri**. Auf ½ Drachme kohlensaures Kali,

welches in Wasser aufgelöst ist, wird 1 Unze Zitronensaft gerechnet; beide Flüssigkeiten müssen aber, schnell zusammengemischt, noch während des Aufbrausens eingenommen werden. Das Kali citrat. läßt sich in reinerm Zustande durch nachstehendes Verfahren erhalten: Eine beliebige Menge Zitronensafts, dessen Sättigungsvermögen für Kali man vorher durch Sättigen einer kleinen Menge erforscht hat, wird bis zum Sieden erhitzt und mit einer hinlänglichen Menge Kalkmilch neutralisirt. Der erhaltene zitronensaure Kalk wird einige Male mit heißem W. ausgewaschen, dann mit W. verdünnt und mit dem Zusatze von so vielem kohlens. Kali, als zur Sättigung des angewendeten Zitronensaftes erforderlich gefunden worden ist, ½tel Stunde lang aufgekocht, hierauf das Ganze auf ein Filter gegossen und der rückständige kohlens. Kalk ausgesüßt: die erhaltene ziemlich farblose Lösung wird nun, falls sie etwas alkalisch reagiren sollte, mit conc. Essig neutralisirt, bei gelindem Feuer abgedampft und zerrieben. Das Präparat stellt in diesem Zustande ein weißes oder doch nur wenig bräunlich gefärbtes Pulver dar, welches bei sorgfältiger Aufbewahrung nicht leicht Feuchtigkeit anzieht. (Duflos in Brandes Arch. XXXVI. S. 280).

Die zitronensaure Kalkerde war früher ebenfalls als Arzneimittel gebräuchlich; sie wurde durch Sättigung des rohen Zitronensaftes mit Krebssteinen oder Austerschalen dargestellt, enthielt aber außer den schleimigen und extraktiven Bestandtheilen des Zitronensaftes auch thierischen Leim und etwas wenigen phosphorsauren Kalk.

Acidum formicium. Ameisensäure.

Die Ameisensäure macht in Verbindung mit einem Antheil Äpfelsäure den Hauptbestandtheil des scharfen Saftes aus, den die gereizten oder verfolgten Ameisen ausspritzen. Die meiste Säure enthalten die großen Waldameisen, dann die schwarzen und gelben Arten der Gartenameisen. Wahrscheinlich findet sich dieselbe Säure in mehreren Käfern, da der über frisch gefangenen Landkäfern gestandene Alkohol einen Geruch nach Ameisenspiritus angenommen hat. Auch aus den Kellerasseln und den Stubenfliegen hat Bley Ameisensäure geschieden. Künstlich erzeugt sich dieselbe bei Erwärmung der im Wasser aufgelösten Weinsteinsäure mit Braunstein, ferner bei der Destillation einer Mischung von Braunstein, Zucker und verdünnter Schwefelsäure; auch ist sie ein Produkt der Zersetzung mancher Cyanverbindung.

Im verdünnten Zustande läßt sich die Ameisensäure durch Destillation der Ameisen mit Wasser darstellen, so lange das Destillat ungefärbt erscheint; oder man preßt die lebendigen Ameisen ohne Wasser in einem leinenen Beutel unter einer zinnernen Presse aus und destillirt vom Saft, nachdem das aufschwimmende Öl von demselben abgenommen wurde, so viel über, bis derselbe dick zu werden anfängt. Die Ameisensäure geht hierbei, mit Wasser und einem ätherischen Öl verbunden, über, von welchem letzteren sie mittelst eines Scheidetrichters geschieden werden kann. Um sie zu verstärken, kann man sie

auf ähnliche Art, wie die Essigsäure, im Winter durch den Frost concentriren, oder sie an eine Base binden, das Wasser durch Verdunsten scheiden und aus dem trocknen ameisensauren Salz durch eine stärkere Säure die Ameisensäure austreiben. Zu diesem Zweck destillire man eine beliebige Quantität Ameisen mit der doppelten Menge Wasser aus einer Destillirblase, bis das Destillat anfängt, brenzlich zu werden. Das auf demselben schwimmende ätherische Ameisenöl ist zu entfernen, die Flüssigkeit bis fast zum Sieden zu erhitzen, mit kohlensaurem Bleioxyde zu sättigen und die neutrale Salzlauge bis zur Trockne abzudampfen. Aus dem trocknen ameisensauren Bleioxyd wird hierauf die Säure durch Destillation mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Schwefelsäure, die vorher mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt werden kann, abgeschieden. Der Rückstand in der Blase enthält noch sehr viel mit Äpfelsäure und den andern Bestandtheilen der Ameisen vermengte Ameisensäure. Er wird, um diese zu gewinnen, ausgepreßt, die ausgepreßte Flüssigkeit filtrirt, bis zum Sieden erhitzt und mit fein zerriebenem kohlensauren Bleioxyd bis zur Sättigung versetzt. Nach dem Erkalten ist die neutrale Flüssigkeit nochmals zu filtriren, zur Trockne abzudampfen und der Rückstand, wie angegeben, durch Schwefelsäure zu zerlegen. Eine Verunreinigung des Destillats mit brenzlichem Öl oder schwefeliger Säure läßt sich durch Digestion mit Kohlenpulver und nachheriges Abdestilliren über Braunstein beseitigen. Die gleichfalls in Freiheit gesetzte Äpfelsäure bleibt, da sie feuerbeständig ist, im Destillirgefäße zurück. Die Äpfelsäure ist auch dadurch abzuscheiden, daß man $\frac{1}{3}$ des ausgepreßten Saftes mit Bleioxyd digerirt, bis der saure Geschmack sich in einen süßlichen verwandelt hat, die andern $\frac{2}{3}$ aber mit Kreide neutralisirt, und der filtrirten Flüssigkeit so lange von ersterer zusetzt, als ein Niederschlag entsteht. Die Äpfelsäure bildet mit dem Bleioxyd ein schwerauflösliches Salz, und gleichzeitig fällt auch eine Verbindung von thierischer Materie mit Bleioxyd zu Boden. Die vom Niederschlag abgesonderte Flüssigkeit enthält jetzt ameisensaure Kalkerde und etwas ameisens. Blei aufgelöst; sie wird zur Trockne abgedampft, und das erhaltene Salz durch Schwefelsäure zerlegt. Ein anderes Verfahren, die Ameisensäure rein darzustellen, besteht darin, den aus den zerquetschten Ameisen mit Zusatz von etwas Wasser ausgepreßten Saft, nachdem er von dem aufschwimmenden Öl befreit worden, mit kohlens. Kali zu neutralisiren, vom letzteren etwas im Überschuß zuzusetzen, die organischen Stoffe des Saftes — die mit dem Eisenoxyd eine unlösliche Verbindung eingehen — durch etwas in Überschuß zugesetztes schwefelsaures Eisenoxyd zu fällen, die Flüssigkeit zu filtriren, das überschüssige Eisensalz durch kohlensaures Kali zu zersetzen, welches auch den freigewordenen Antheil Säure sättigt, und das durch Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne dargestellte ameisensaure Kali mit Schwefelsäure zu destilliren.

Die Ameisen enthalten außer der Ameisensäure, die den Hauptbestandtheil derselben ausmacht, etwas Äpfelsäure, ein fettes und ein ätherisches Öl, nebst Schleim, Harz und extractiven Theilen. Die Ameisensäure ist flüchtig und läßt sich destilliren, wo sie aber noch mit vielem Wasser verbunden bleibt

Ist sie an eine Base fixirt worden, so läßt sich das Wasser durch Verdunsten entfernen, und aus dem trocknen Salz wird sie durch Zerlegung desselben mittelst Schwefelsäure im concentrirten Zustande dargestellt.

Künstlich wird die Ameisensäure erzeugt und im verdünnten Zustande erhalten, wenn man ein Gemenge aus 2 Th. Weinsteinsäure, 5 Th. Braunstein und 5 Th. Schwefelsäure, welche vorher mit der 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden, in einer geräumigen Retorte der Destillation unterwirft. Es entwickelt sich zuerst sehr tumultuarisch Kohlensäure, daher anfangs die Retorte nur wenig erwärmt werden darf; und nur erst dann, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, ist das Feuer allmählich bis zum Sieden des Inhalts der Retorte zu verstärken. Der überschüssige Sauerstoff des Braunsteins verwandelt die Weinsteins. in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure; die Schwefelsäure aber hat den Zweck, sich mit dem Braunsteinoxydul zu verbinden, damit alle Weinsteinsäure frei und der Einwirkung des Braunsteins ausgesetzt werde.

Döbereiner (Annal. der Pharmac. III. 144) hat zur Darstellung der Ameisensäure im Großen folgende Bereitungsart gegeben: Ein Theil Zucker wird in 2 Th. Wasser aufgelöst, mit 2½ bis 3 Th. fein geriebenem guten Braunstein vermischt, das Gemenge bis zu + 60 erhitzt, und demselben dann 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 1 Th. Wasser verdünnt wurde, zugesetzt. Das Gefäß, worin diese Mischung geschieht, muß ein Destillationsgefäß von wenigstens 15 Mal größerem Volumen, als das der Masse seyn. Das Gemisch wird mit einem hölzernen Spatel umgerührt, wobei ein heftiges Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure entsteht; diese riecht stark nach Ameisensäure, weshalb man die Dämpfe durch Aufsetzung des Helms und Einleitung in den Kühlapparat aufsammeln muß. Nachdem die erste stürmische Einwirkung der Schwefelsäure beendigt ist, setzt man noch 2 Th. mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu, und destillirt dann die Masse bis fast zur Trockne ab. Die Ameisensäure destillirt nebst einem zugleich gebildeten ätherartigen Körper über, von dem die Säure dadurch befreit werden kann, daß man sie mit Alkali oder Kalk sättigt und den flüchtigen Körper sodann abdestillirt. 1 Pfund Zucker gibt so viel Ameisensäure, als 10—12 Loth kohlensauren Kalk sättigen kann. Der Rückstand im Destillationsapparat besteht aus schwefelsaurem Braunstein, Äpfelsäure und einem extraktartigen Körper. Der ätherartige Körper erscheint im isolirten Zustande ölartig und besitzt eine dem Cassia und Bittermandelöl ähnlichen Geruch. Nach Göbel (Schw. Jour. LXVII. S. 77) enthält die so erhaltene Säure noch etwas gleichzeitig sich bildende Essigsäure, die sich beseitigen läßt, wenn man das saure Destillat statt mit Kreide mit kohlensaurem Bleioxyd unter Mitwirkung der Wärme sättigt und das schwerer lösliche ameisensaure Bleioxyd von dem leicht löslichen essigsauren Bleisalz durch Krystallisation trennt. Durch Destillation des erstern mit Schwefels., die zuvor mit ihrem gleichen Gewichte W. verdünnt ist, gewinnt man sodann eine reine, höchst stechend riechende Ameisensäure, aus der sich ein Schwefelsäuregehalt durch Schütteln

mit wenig kohlens. Baryt und nachherige Rectifikation des Filtrats entfernen läßt. Die ölartige Substanz kann durch Schütteln des Destillats mit Äther und nachherige Verdunstung erhalten werden.

Die concentrirte Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch, der völlig Ähnlichkeit mit den Ausdünstungen eines Ameisenhaufens hat. Ihr Geschmack ist im verdünnten Zustande rein sauer, ohne Nebengeschmack. Sie ist im concentrirtesten Zustande, selbst in einer künstlich verstärkten Kälte, nicht krystallisirbar, wodurch sie sich von der Essigsäure unterscheidet, mit welcher sie übrigens sehr viel Ähnliches hat. Ihr spec. Gew. beträgt im concentrirtesten Zustande 1,116, ist also größer, als das der Essigsäure, und wird nicht durch Zusatz von Wasser vermehrt, sondern immer nur vermindert. Bei gleichem specifischen Gewicht hat sie einen minder sauren Geschmack, als die Essigsäure, und erfordert daher eine kleinere Menge einer salzfähigen Basis zur Sättigung, als jene. In hoher Temperatur verflüchtigt sie sich siedend, ohne zersetzt zu werden, und ist daher destillirbar. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu eigenen Salzen, welche salzig bitter schmecken und beim Übergießen mit Schwefelsäure den Geruch der Ameisensäure entwickeln. Kommt sie mit der 6 bis 10fachen Gewichtsmenge Vitriolöl in Berührung, so zerfällt sie schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Kohlenoxydgas, das sich brausend entwickelt, und in Wasser. Eben so verhalten sich ihre Salze. Sie vermischt sich mit dem Wasser in allen Verhältnissen, kann aber eben so wenig, als die Essigsäure, ganz wasserfrei dargestellt werden; im concentrirtesten Zustande enthält sie noch $19\frac{2}{3}$ pC. Wasser. Silber und Quecksilberoxyd werden von ihr unter Mitwirkung gelinder Wärme reduzirt, wobei sie in Kohlensäure und Wasser zerfällt, während die Essigs. sich mit diesen Oxyden ohne Metallreduktion verbindet. Mit Silbersalpeterauflösung erhitzt, scheidet sie daraus metallisches Silber unter heftiger Gasentwicklung. Die Gold- und Platinauflösungen zersetzt die freie Ameisensäure auch bei anhaltendem Sieden nicht, indem sich die Säure allmählich verflüchtigt, ohne die geringste Spur Metall abzuscheiden. Ameisensaures Natrum dagegen schlägt die genannten Metalle vollständig nieder; das Platin wird als Platinmohr abgesondert, der eben so zündend auf Alkohol wirkt, wie der nach andern Methoden dargestellte. Quecksilbersublimatauflösung wird sowohl durch Ameisensäure, als durch ameisensaures Natrum, in der Siedhitze in Calomel verwandelt. Die ameisensauren Salze der unedlen Metalle werden durch Glühen über der Alkoholflamme in einer pyrochemischen Glasröhre unter vollständiger Reduktion zu reinem Metall zersetzt. Die ameisensauren Alkalien dienen endlich auch dazu, die edlen Metalle von den unedlen aus ihren Auflösungen in Säuren zu scheiden. Zu diesem Behufe versetzt man die bis zu anfangendem Sieden erhitzte Metallauflösung mit einer wässerigen Auflösung von ameisensaurem Alkali, wo unter brausender Entweichung von Kohlensäure das edle Metall in höchst fein zertheiltem Zustande so vollständig ausgeschieden wird, daß auch nicht eine Spur desselben aufgelöst bleibt. Die Bestandtheile der Ameisensäure sind 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und

3 At. Sauerstoff. Döbereiner betrachtet sie als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxydgas und 1 At. Wasser. Das ameisensaure Ammoniak hat eine solche Zusammensetzung, daß das ganze Salz sich in Blausäure und Wasser verwandeln kann, weshalb es auch wahrscheinlich eine der Blausäure analoge Wirkung äußern dürfte.

Mit dem Alkohol verbindet sich die Ameisensäure chemisch zur Ameisennaphtha. Sie läßt sich durch Destillation einer Mischung aus Alkohol und concentrirter Ameisensäure, Abscheidung der Naphtha, durch Wasser und Rectifiziren derselben über Chlorcalcium darstellen; oder man destillirt 7 Th. trocknes ameisensaures Natrum mit einem Gemisch von 10 Th. Vitriolöl und Alkohol und scheidet aus dem Destillat, wie angegeben, die Naphtha. Das Product muß, im Fall es sauer reagirt, durch Schütteln mit ein wenig Magnes. ust. entsäuert, dann durch Schütteln mit etwas Wasser von Alkohol befreit und endlich durch Destillation über Chlorcalcium entwässert werden. Die Ameisennaphtha ist wasserhell, riecht stark, aber zugleich fein und angenehm nach Pfirschkernen; schmeckt ebenfalls angenehm nach Pfirschkernen, hintennach aber sehr stark nach Ameisen, löst sich in Wasser schwer (1 Th. in 9 Theilen), dagegen aber leicht in Alkohol und wird durch Wasser von letzterem getrennt. Merkwürdig ist die besondere Eigenschaft der Ameisennaphtha, daß sie in Berührung mit Wasser allmählich wieder in Ameisensäure und Alkohol zerfällt, mit wasserhaltigem Alkohol vermischt aber keine Veränderung erleidet. Die reine Ameisensäure ist nicht officinell; nur die mit Alkohol verdünnte Ameisennaphtha wird unter dem Namen Ameisenspiritus (Spiritus formicarum) als äußerliches Mittel angewendet. Die Bereitung desselben ist diese, daß über einen Theil frisch gesammelter von den Baumabfällen gereinigter Ameisen ein Gemisch von 4 Theilen Alkohol und eben so viel Wasser die Hälfte abdestillirt wird. Der Ameisenspiritus enthält auch freie Ameisensäure und ätherisches Ameisenöl aufgelöst, ist hell, durchsichtig und im Geruch der Ameisennaphtha ähnlich. Ein aus Essignaphtha und Alkohol nachgekünstelter Ameisenspiritus unterscheidet sich von dem ächten sehr deutlich durch seinen eigenthümlichen Geruch. Der gut bereitete Sp. formic. gibt bei der Sättigung mit kohl. Kali, wovon 4 Gran eine Unze Spir. sättigen, einen flockigen, schleimartigen Niederschlag und Zusatz von Wasser macht den Spir. opalisirend. Nach gelinder Verdunstung des Spir. zersetzt der Rückstand brausend die Auflösung des Silbersalpeters unter Ausscheidung von metallischem Silber.

Acidum gallicum. Gallussäure.

Die Gallussäure, auch Galläpfelsäure genannt, ist sehr reichlich verbreitet; sie findet sich in den meisten Pflanzentheilen, welche sich durch einen zusammenziehenden Geschmack auszeichnen, wie in den Baumrinden, vorzüglich aber in den Galläpfeln, jedoch fast stets mit einem eigenthümlichen Stoffe verbunden, der ihr zwar in gewissen Eigenschaften ähnlich ist, übrigens sich von ihr verschieden zeigt und welcher, weil die Wirkung der Lohe auf das

Leder in der Lohgerberei von ihm abhängt, Gerbestoff (Tannin) genannt wird.

Die Darstellung der Gallussäure geschieht aus den Galläpfeln, am besten nach der durch Funke und Büchner verbesserten Scheelischen Methode. Nach derselben sollen 16 Unzen gröblich gepulverte Galläpfel mit so viel Wasser, als sie einsaugen, übergossen und 6 Wochen lang in diesem feuchten Zustande, im Sommer in der Luft, im Winter im Keller oder in der Stube, dem Schimmeln überlassen bleiben. Nach dieser Zeit wird die breiartige Masse in die 4fache Menge siedendes Wasser getragen und nach einigem Aufwallen kochend durch Leinwand geseiht, hierauf die Flüssigkeit bis auf ½ Pfund eingekocht, nochmals durch feine Leinwand filtrirt und dem Erkalten überlassen. Die Gallussäure schießt in Krystallen an, welche, nachdem sie zur Einsaugung des Extractivstoffes auf Löschpapier gebracht und mit wenigem Wasser ausgewaschen worden, ziemlich rein erscheinen und in warmem dest. Wasser aufgelöst zur Wegnahme des Gerbestoffgehalts mit 6—8 zu Schaum geschlagenen Eiweiß und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle versetzt und zur Krystallisation befördert, 4 Unzen schön krystallisirte gelblichgraue Gallussäure liefern. Durch 2 bis 3maliges Umkrystallisiren dieser Säure wird dieselbe nicht nur in völlig gerbstofffreien Zustande, sondern auch völlig farblos, silberweiß erhalten. Eine wesentliche Verbesserung dieser Methode ist nach Büchner (Neueste Entd. über die Gerbs. 1833. S. 16. u. 27.) diese, die geschimmelte Masse, anstatt sie in kochendes Wasser zu tragen, vorher mit wenigem Wasser zu vermischen, alle Feuchtigkeit durch Papier aufsaugen zu lassen, und dieses mittelst einer nach und nach angezogenen Presse so vollkommen zu erwirken, daß der Rückstand brüchig und fast trocken erscheint. Die gefärbte Säure läßt sich ferner dadurch reinigen, daß sie, nachdem sie durch Pressen zwischen Papier von der braunen Extraktivstoff haltigen Feuchtigkeit möglichst befreit ist, mit dem 8ten Theil frisch geglühtem Kohlenpulver gemischt, an einem warmen Ort ausgetrocknet, dann in siedendem Alkohol aufgelöst und einigemal durch Auflösung in Alkohol umkrystallisirt wird. Wird eine Auflösung dieser Säure in 90 procentigem Alkohol, in ein tiefes Gefäß gegossen, so zeigt sich die sonderbare Erscheinung, daß sich die gebildeten Krystalle bald in der Form eines Bäumchens aus und über die Flüssigkeit erheben, und kaum einer nochmaligen Auflösung bedürfen, um im höchsten Grad der Reinheit erhalten zu werden. Im Kleinen läßt sich in wenig Minuten krystallisirte Gallussäure darstellen, wenn man einen etwas concentrirten Absud von Galläpfeln mit ein wenig Essigsäure vermischt, um die gallussaure Kalkerde zu zersetzen, und dann eine Minute lang mit Äther schüttelt, welcher sehr viel Gallussäure in sich aufnimmt und diese beim Abdampfen in einem Uhrglase in kleinen farblosen Prismen krystallisirt zurückläßt. Die Galläpfel bestehen größtentheils aus Gerbstoff und Gallussäure; sie enthalten aber auch einen ulminartigen Extractivstoff, ein talgartiges ätherisches Öl, etwas Schleimzucker, Amylum und gallussaure und gerbstoffsaure Kalkerde; beide letztere Salze scheinen nicht immer vorhanden zu seyn und vielleicht zufällig daher zu rühren, daß die Gall-

äpfel bei ihrer Sammlung mit Kali- oder kalkhaltigem Wasser in Berührung gebracht werden. Übrigens scheint die Gallussäure in den Galläpfeln ursprünglich nicht vorhanden zu seyn, sondern sich erst durch Trocknen derselben an der Luft auf Kosten des Gerbstoffes zu bilden. Eine verdünnte wässerige Auflösung des Gerbstoffs verwandelt sich in Gallussäure, und es ist bekannt, daß die größte Ausbeute an Gallussäure nur dann erhalten wird, wenn der Galläpfelauszug oder das angefeuchtete Galläpfelpulver längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, wo zuletzt aller Gerbstoff verschwindet und der gebildete Niederschlag größtentheils aus Gallussäure besteht. Der Schimmel, der sich hierbei erzeugt, kann wohl theilweise aus dem Gerbstoff entstehen, der dadurch in Extractivstoff übergeht; doch entsteht derselbe auch, wenn die Galläpfel vorher durch Äther vom Gerbstoff befreit wurden. Daß übrigens die Schimmelbildung auf die Vermehrung der Gallussäure selbst keinen wesentlichen Einfluß zu haben scheint, geht auch aus den Versuchen Winklers hervor (Repert. d. Ph. 2te Reihe I B. S. 229), denn als derselbe gröblich gestoßene Galläpfel ½ Zoll hoch mit W. überlagerte und so lange der Luft aussetzte, bis die Mischung keine Veränderung mehr erlitt und der größte Theil des W. verdunstet war, so erhielt er nach dem Austrocknen eine gleichfarbige Masse, die ebenfalls so viel Säure lieferte als aus einer gleichen Menge Galläpfel durchs Schimmeln erhalten wurde.

Die Gallussäure krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln von schwach säuerlichem und styptischen Geschmack, (nach Büchner, S. oben S. 20, hinterher süßlich, nicht herb und nicht bitter, schmeckend); ihre Auflösung röthet Lakmuspapier und wird durch Leimauflösung nicht im mindesten getrübt. Sie ist in 20 Theilen kalten und 3 Th. heißen Wassers löslich; in Alkohol löst sie sich leichter, schwerer in Äther. Ihre wässerige Auflösung, die wie Seifenwasser schäumt, zersetzt sich bei Zutritt der Luft unter Bildung von Schimmel und einer schwarzen Materie, bleibt dagegen in hermetisch verschlossenen Gefäßen ganz unzersetzt. Durch Schwefelsäure wird sie zerstört, desgleichen durch Chlor; mit Salpetersäure behandelt, geht sie in Sauerkleesäure über. Mit den Alkalien bildet sie leicht auflösliche Salze, welche bei Ausschluß der Luft vollkommen farblos bleiben, bei Luftzutritt aber unter Aufnahme von Sauerstoff sich zuerst grün, dann sehr dunkelbraun färben. Die gallussauren alkalischen Erden sind weiß, bei abgehaltener Luft unzerstörlich und in überschüssiger Säure auflöslich. Die Gallussäure fällt die meisten Auflösungen der Metalle in Säuren und ist ein vorzügliches Reagens auf Eisenoxydsalze. Diese letzteren werden dunkelpurpurroth oder violblau ins dunkelbraune übergehend niedergeschlagen, je nachdem die Eisenauflösung mehr oder weniger verdünnt war (S. Buchner Versuche über Reagentien S. 30). Das aus dem schwefelsauren Eisenoxyd gefällte gallussaure Eisenoxyd von dunkelbrauner Farbe löst sich langsam in der Kälte in der Flüssigkeit auf, in deren Mitte es sich gebildet hat, und die Auflösung entfärbt sich binnen einigen Tagen. Die Eisenoxydulsalze erleiden von der Gallussäure keine Veränderung; bleibt aber die Mischung an der Luft stehen, so färbt sich die Flüs-

sigkeit, indem das Oxydulsalz allmählich in Oxydsalz übergeht, erst violett blau und dann immer dunkler. Die Antimon-, Zinnoxydul- und Bleisalze werden weiß, als gallussaure Verbindungen, die Quecksilber-, Silber- und Goldauflösungen dagegen metallisch von ihr gefällt. Sie trübt nicht die Auflösungen der Alkaloidsalze. Sie dient auch als Reagens auf kohlensaure und reine Alkalien, deren Auflösungen, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, durch wenig Gallussäure schön grün gefärbt erscheinen. Wenn man nach Büchner (dessen angeführte Schrift S. 28) einer Mischung von Galläpfelauszug und Eisenchloridauflösung einige Tropfen Säure zusetzt, die jedoch nicht hinreichen dürfen, das entstandene gallussaure Eisen völlig aufzulösen, und die Flüssigkeit dann abfiltrirt, so hat man an derselben ein höchst empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden, welches die geröthete Lakmustinctur weit übertrifft. Bringt man nemlich einige Tropfen derselben zu einer Flüssigkeit, die noch so wenig eines freien Alkalis oder Erde enthält, so zieht dasselbe den zur Sättigung nöthigen Antheil Säure an sich, wodurch auf der Stelle die entsprechende Menge gallussaures Eisenoxyd hervortritt, und nun je nach dem Grad der Verdünnung sich mit purpurfarbiger oder blauer Reaction zeigt. Die Gallussäure schmilzt im offenen Feuer, gewürzhaft riechende Dämpfe ausstoßend, bricht dann in Flamme aus und hinterläßt eine schwer einzuäschernde Kohle. Bei Erhitzung in einem Destillirapparat liefert die Gallus. verschiedene Produkte, je nach Beschaffenheit der Temperatur. Bei 215 entsteht bald eine reichliche Entbindung ganz reinen kohlens. Gases, und die Säure sublimirt sich in krystallinischen Blättern von blendender Weiße, ohne daß sich dabei die geringste Spur von Wasser oder brenzlichen Stoffen zeigt, und fast gar kein Rückstand in der Retorte bleibt. Diese sublimirte Säure ist aber keine Gallussäure mehr, sondern eine eigene neue Säure; sie hat den Namen Brenzgallussäure erhalten. Von der Gallussäure unterscheidet sie sich vorzüglich darin, daß sie die Eisenoxydsalze nicht blau niederschlägt, sondern das schwefelsaure Eisenoxyd sowohl in der Wärme, wie in der Kälte, sofort auf Oxydulsalz zurückführt unter schöner Rothfärbung der Flüssigkeit und ohne Absatz des geringsten Niederschlags. Sie bildet mit den Alkalien sehr auflösliche Salze, das Kalisalz krystallisirt in weißen rhomboidalen Tafeln. Diese Salze füllen die Eisenoxydsalze mit intensiv blauer Farbe. Wenn man dagegen die Gallussäure einer Temperatur von 240—250 möglichst schnell aussetzt, so bildet sich zwar auch reines kohlensaures Gas, aber keine Spur eines Sublimats, dagegen erscheint Wasser, welches längs der Wände der Retorte herabrieselt, und auf dem Boden derselben findet sich eine beträchtliche Menge einer schwarzen glänzenden unlöslichen geschmacklosen Masse, die der Kohle ähnlich sieht, welche aber eine eigenthümliche Säure, Metagallussäure genannt, ist. Diese Säure ist im Wasser unauflöslich, leicht auflöslich aber in Alkalien, aus welchen Verbindungen sie durch Säuren in Gestalt schwarzer Flocken gefällt wird. Beim Aussetzen eines Galläpfelaufgusses an die Luft bildet sich noch eine eigenthümliche Säure, die sich zugleich mit der Gallussäure absetzt. Braconnot gab ihr den Namen Ellagsäure (Acide ella-

gique). Sie wird abgesondert erhalten, wenn der aus dem Galläpfelaufguß abgesonderte Bodensatz mit kochendem Wasser zur Entfernung der Gallussäure ausgewaschen, die rückständige Ellagsäure in verdünnter Kalilauge aufgelöst und die Auflösung durch Salzsäure zerlegt wird. Diese Säure ist in Wasser unauflöslich, auch Alkohol und Äther löst sie nicht auf; sie läßt sich nicht in Krystallen darstellen, röthet kaum Lakmus und wird in der Hitze zerstört, wobei sie mit Flamme brennt. Die Gallussäure besteht im wasserfreien Zustande aus 7 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff. Als Arzneimittel findet sie keine Anwendung; sie dient aber in Verbindung mit Gerbestoff als Galläpfelaufguß oder Galläpfeltinktur, als ein sehr gebräuchliches Reagens auf mehrere Metalloxyde, die sie mit eigenthümlicher Farbe niederschlägt. (S. Tinctur. Gallarum).

Acidum hydrothionicum. Hydrogenium sulphuratum. Gas hepaticum. Hydrothionsäure. Schwefelwasserstoffsäure. Hepatische Luft.

Die Schwefelwasserstoffsäure findet sich natürlich in den warmen und kalten Schwefelwässern und erzeugt sich bei der Fäulniß thierischer Stoffe, z. B. der Eier, der Excremente in den Cloaken, in den Morästen u. s. w. Künstlich wird dieselbe erhalten, wenn man in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gefäße Schwefel sublimirt oder darin durch längere Zeit fließen läßt, wobei das Wasserstoffgas ohne Veränderung seines Raumumfangs sich mit dem Schwefel zur Schwefelwasserstoffsäure vereiniget. Desgleichen entsteht dieselbe, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, mit einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure (Salpeters. ausgenommen) oder einer starken Wasserstoffsäure in Berührung kommt. Im ersten Fall oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers, und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens mit einander zu Schwefelwasserstoffsäure verbinden, welche gasförmig entweicht, dagegen im zweiten Fall die Grundlage der Wasserstoffsäure sich unmittelbar mit dem Metall und der Wasserstoff derselben sich mit dem Schwefel verbindet. Die Schwefelwasserstoffsäure erscheint im reinen Zustande als Gas, zu dessen Darstellung man sich des Schwefelcalciums, Schwefelantimons oder des Schwefeleisens bedienen kann. Das eine oder andere dieser Schwefelmetalle wird in einem Entbindungsgefäß, wozu eine einfache Retorte anwendbar ist, mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen und das sich entbindende Gas in mit heißem Wasser gefüllten Flaschen oder über einer gesättigten Kochsalzauflösung aufgesammelt. Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei Schwefeleisen und Schwefelcalcium schon bei gewöhnlicher Temperatur, das Schwefelantimon aber muß mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure übergossen und die Mischung bis zum Sieden erhitzt werden. Am besten dient zur Darstellung dieses Gases, wenn es als Reagens dienen soll, das durch Glühen bereitete Schwefeleisen, welches sehr leicht

so erhalten wird, daß man ein Gemenge von 28 Th. gewöhnlicher Eisenfeile und 24 bis 25 Th. Schwefelblumen in einem bis zu ⅔ damit angefüllten und bedeckten hess. Schmelztiegel nur bis zum mäßigen Glühen und so stark erhitzt, daß die Masse schmilzt und der überschüssige Schwefel verdampft. Nach dem Erkalten läßt sich das poröse und etwas zusammenhängende Schwefeleisen leicht herausnehmen und mit den Fingern so weit zerkrümmeln, daß es sich in ein Stöpselglas geben läßt, in welchem es keine Veränderung beim Aufbewahren erleidet. 1 bis 2 Quentchen des gröblich zerkleinerten Schwefeleisens entwickeln beim Übergießen mit ein paar Loth der gewöhnlichen verdünnten Schwefels. in der Kälte langsam und ununterbrochen Schwefelwasserstoff. Manchmal ist durch Hinzufügung von conc. Schwefels. oder von Wasser die Gasentwickelung in Gang zu bringen, was aber nicht gut angeht, wenn in der Entwickelungsflasche noch ein alter Bodensatz sich befindet. Ein Zurücktreten des Gases findet nicht leicht statt, und das Gas kann viele Stunden hindurch in die Flüssigkeiten geleitet werden (Wackenroder in Buchners Repert. XLVII S. 350). Will man eine rasche Gasentbindung bewirken, so ist fein geriebenes Schwefeleisen und mit 4 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure anzuwenden. Das Gas muß, auf welche Art es auch entwickelt wird, wenn man es ganz rein zu haben wünscht, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besondern Flasche geleitet werden, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwickelung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgehen, zu befreien. Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs im Großen kann das Schwefeleisen so bereitet werden, daß man 2 Th. Eisenfeile und 1 Th. Schwefelblumen mit Wasser zu einem Teige macht und in einem Glase erhitzt, bis das Gemenge sich erwärmt, schwarz wird und ein pulverförmiges Ansehen erhalten hat. Verdünnte Schwefelsäure entbindet daraus das Gas sehr schnell. Aus Schwefelcalcium und Schwefelkalium erfolgt die Entwickelung des Gases ebenfalls sehr reichlich; aber die Heftigkeit, womit diese von der Säure zerlegt werden, macht sie zu diesem Zwecke nicht so tauglich; auch entbindet sich fast immer zugleich etwas kohlensaures Gas, da jene Schwefelverbindungen selten frei von den kohlensauren Salzen ihres Alkali oder Erde sind.

Die Schwefelwasserstoffsäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur und bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gasförmig; bei einem Druck von 17 Atmosphären wird sie tropfbarflüssig und stellt eine sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 sp. G. dar. Sie ist als Gas farblos, hat einen eigenen starken, höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern, der so intensiv ist, daß einige Blasen hinreichen, ein ganzes Zimmer damit zu erfüllen; (Kaffeedestillat vernichtet seinen Geruch augenblicklich). Dieses Gas ist zum Einathmen untauglich, wirkt erstickend, veranlaßt Ohnmachten, ja selbst den Tod, so daß es zu den giftigsten Gasarten gehört und in dieser Hinsicht der Blausäure nur wenig nachsteht. Selbst in Verbindung mit atmosphärischer Luft ist es noch sehr giftig; ein Vogel, der in eine Atmosphäre gebracht wurde, die nur $\frac{1}{1500}$ von diesem Gas enthielt, starb auf der Stelle, und ein Hund

von mittlerer Größe kam in einer Atmosphäre um, welcher $\frac{1}{800}$ von diesem Gas beigemengt war. Es kann jedoch ohne Gefahr eingeathmet werden, wenn es mit dem 600fachen Volumen atmosphärischer Luft verdünnt ist. Die Arbeiter in chemischen Laboratorien athmen oft viel Schwefelwasserstoffgas ein, ohne auffallend schädliche Wirkungen zu empfinden. Arbeiten, bei denen sich jedoch dieses Gas in Menge entbindet, müssen im Freien vorgenommen werden, und der Arbeiter hat dabei eine solche Stelle zu wählen, daß er von dem entweichenden Gase so wenig, als möglich, belästiget werde. Das Gas röthet Lakmus; (dasjenige, welches sich bildet, wenn Wasserdämpfe über glühenden Schwefelkies streichen, und welches Lampadius als ganz rein erklärt, röthet Lakmus nicht); strömt es aus der Entwickelungsröhre gegen die Zunge, so ist ein saurer zusammenziehender bitterer Geschmack, der zugleich an den Geruch des Gases erinnert, bemerkbar. Es ist untauglich, das Verbrennen brennbarer Körper zu unterhalten, mit Ausnahme der Metalle der Alkalien, die darinnen fort brennen. Es ist aber selbst brennbar, läßt sich in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas entzünden, und gibt dabei Wasser und schweflige Säure. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft vermengt, bildet es Knallluft, daher das aus der Entbindungsröhre ausströmende Gas ebenfalls beim Anzünden explodirt, weil ihm gewöhnlich atmosphärische Luft beigemengt ist. Aus den natürlichen sogenannten hepatischen Mineralwassern setzt sich durch Absorption des Sauerstoffs aus der Atmosphäre, der sich mit dem Hydrogen des Schwefelwasserstoffs zu Wasser verbindet, der sogenannte Badschwefel ab. Chlor, Jod und Brom zerstören das Schwefelwasserstoffgas, indem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dessen Wasserstoff zu Salz-, Jod- und Bromwasserstoffsäure verbinden, den Schwefel aber in Substanz abscheiden. Ist Chlor im Übermaße vorhanden, so bildet sich zugleich etwas Schwefelchlorid. Es kann daher durch Chlorgas die Atmosphäre von dem darin befindlichen Schwefelwasserstoffgas augenblicklich befreit werden. Die Salpetersäure, salpetrige Säure, das Salpetergas, die Chlor-, Jod- und schweflige Säure zerlegen gleichfalls das Schwefelwasserstoffgas, dessen Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff der Säuren zu Wasser vereinigt, der Schwefel aber ausgeschieden wird. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch Vitriolöl, so entsteht unter Abscheidung von Schwefel Wasser und schweflige Säure.

Schwefelwasserstoffgas wird langsam vom Wasser verschluckt, jedoch schneller als kohlensaures Gas, aber schwerer als Salzsäuregas. Eine gesättigte Auflösung läßt sich darstellen, wenn in mit dest. Wasser gefüllte Flaschen so lange Schwefelwasserstoffgas einströmt, bis ⅔ Wasser ausgetrieben sind, hierauf die Flaschen noch unter Wasser verstopft und unter öfterm Lüften des Stöpsels geschüttelt werden. Die Auflösung ist dann in kleine Flaschen zu füllen, die luftdicht verschlossen, an einem kühlen Ort aufbewahrt werden müssen. Man kann auch die mit Schwefelwasserstoffgas angefüllten Flaschen unter kaltem Wasser öffnen, und von diesem etwas eintreten lassen. Dann verschließt man die Flaschen mit dem Finger unter Wasser, schüttelt einige An-

genblicke das eingedrungene Wasser mit dem Gas, taucht die Mündung der Flasche wieder unter das Wasser, zieht den Finger einen Augenblick zurück, damit eine neue Quantität Wasser eintrete und setzt dieses Verfahren so lange fort, bis die Flasche ganz mit Wasser gefüllt ist, oder bis kein Wasser mehr eindringt. Um schnell eine wässerige Hydrothionsäure darzustellen, darf man nur eine Auflösung des Schwefelbariums mit Schwefelsäure zerlegen und die Flüssigkeit, welche jetzt Hydrothionsäure aufgelöst enthält, von dem ausgeschiedenen Schwerspath hell abgießen. Die wässerige Hydrothionsäure ist klar, besitzt den Geruch des Gases, hat einen etwas säuerlichen Geschmack und röthet die blauen Pflanzensäfte. Sie verhält sich übrigens chemisch, wie das Schwefelwasserstoffgas. In gut verschlossenen Gefäßen vor dem Zutritt der Luft geschützt, läßt sie sich unverändert aufbewahren; doch ist es gut, wenn zu mehrerer Sicherheit der Kork an der Mündung der Flasche abgeschnitten und diese mit Siegellack überzogen wird. In Berührung mit Luft entweicht ein Antheil Gas aus dem Wasser, ein anderer erleidet eine Zerlegung durch den von der Flüssigkeit absorbirten Sauerstoff, der sich mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser verbindet und den Schwefel ausscheidet. Es ist daher nothwendig, zur Darstellung der wässerigen Schwefelwasserstoffs. ausgekochtes destillirtes Wasser anzuwenden; denn da das gewöhnliche Wasser Luft enthält, so wirkt dieselbe zerlegend auf den Schwefelwasserstoff ein, und der ausgeschiedene Schwefel macht die Flüssigkeit milchig. Durch gelindes Erwärmen entweicht die Hydrothionsäure schnell aus ihrer Auflösung im gasförmigen Zustande. Alkohol absorbirt sein 6faches Volumen Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösungen der reinen Alkalien und alkalischen Erden verschlucken dieses Gas begierig und indem sich durch den Wasserstoff desselben die fixen Alkalien und Erden zu Metall reduciren, das Ammoniak aber durch den Wasserstoff, mit welchem es sich verbindet, in Ammoniummetall übergeht, verbindet sich der freigewordene Schwefel mit den hergestellten Metallen zu auflöslichen Schwefelmetallen. Hierbei wird aber nur die erste Schweflungsstufe dieser Metalle gebildet, und das ferner in die Auflösung derselben geleitete Schwefelwasserstoffgas vereinigt sich nun als solches mit den Schwefelmetallen zu schwefelwasserstoffsauren Schwefelmetallen. Diese Salze, die zum Theil krystallisirbar sind, werden aber durch Einwirkung der Luft, Wärme und Säuren zerlegt; sie sind, ausgenommen das schwefelwasserstoffs. Ammonium (von welchem beim Schwefel-Ammonium noch speciell die Rede seyn wird) ohne pharmaceutisches Interesse. Das Schwefelwasserstoffgas zerfällt, durch glühende Porcellanröhren streichend, zum Theil in sich ausscheidenden Schwefel und in Wasserstoffgas. Es besteht aus gleichen Atomen Schwefel und Wasserstoff oder dem Gewichte nach aus 94,176 Schwefel und 5,824 Wasserstoff.

Das Schwefelwasserstoffgas wird durch viele Metalle zersetzt, indem sich diese mit dem Schwefel verbinden und ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurücklassen. Das Anlaufen der Metalle mit brauner oder schwarzer Farbe, wenn sie oder die von ihnen verfertigten Gefäße der Einwirkung dieser Gasart ausgesetzt sind, rührt von der erwähnten Zersetzung derselben

her. Am leichtesten läßt sich dem Schwefelwasserstoffgas der Schwefel entziehen, wenn man es bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre anhaltend mit Quecksilber oder Zinnamalgam schüttelt; daher es auch nicht über Quecksilber aufgefangen oder aufbewahrt werden kann. Viele Metalloxyde wirken bei mäßiger Erwärmung auf das Schwefelwasserstoffgas durch doppelte Wahlverwandtschaft; ihr Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, und der Schwefel mit dem hergestellten Metall zu einem Metallsulfurid. Bei einigen erfolgt diese Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. beim Bleioxyd, bei andern erst dann, wenn das Gas über das rothglühende Oxyd strömt, wie bei der Kalkerde. Wieder andere Metalloxyde, wie Thonerde, Beryllerde ꝛc. erleiden gar keine Veränderung durch Schwefelwasserstoffgas. Die Salze der eigentlichen Metalle werden größtentheils sowohl in trockner, als vorzüglich in aufgelöster Gestalt durch Schwefelwasserstoff zu Schwefelmetallen gefällt mittelst der vorerwähnten Zersetzung durch doppelte Verwandtschaft. Die meisten dieser Schwefelmetalle sind so intensiv gefärbt, dabei so unlöslich, daß die kleinste Spur eines Metalloxyds, wie z. B. von Bleioxyd, in einer Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas entdeckt wird. Dagegen zeigen aber auch die Metalloxyde, vorzüglich die Bleisalze, und namentlich das mit Ammoniak verbundene salpetersaure Silberoxyd eben so jede Spur von Schwefelwasserstoff an; schreibt man z. B. auf ein Papier mit einer Auflösung von Bleizucker und läßt hierauf nur wenige Blasen Schwefelwasserstoff in einem geräumigen Zimmer entwickeln, so erscheint nach sehr kurzer Zeit die vorher unsichtbare Schrift braun gefärbt. Wird ein mit einem Salzzeuger verbundenes Metall aus seiner Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, so tritt der Wasserstoff der Säure an den Salzzeuger, mit diesem eine Wasserstoffsäure bildend, die im Wasser gelöst bleibt, während dagegen der Schwefel, von dem Metall angezogen, sich in dieser Verbindung als Schwefelmetall ausscheidet. Die Auflösungen der Salze der Alkalien, alkalischen Erden und eigentlichen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt. Die Salze derjenigen Metalle, welche für sich oder mit Schwefel verbunden das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, wenn sie mit einer wässerigen Säure in Berührung kommen, werden aus ihren sauren Auflösungen gar nicht, aus neutralen theilweise, aus alkalischen hingegen vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zu diesen gehören die Salze des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts und Nickels. In sauren und neutralen Eisenoxydulsalzen bewirkt Schwefelwasserstoffgas in der Regel keinen Niederschlag; in alkalisch gemachten Eisenoxydulauflösungen entsteht aber dadurch sogleich ein schwarzer Niederschlag. Das an eine schwache Säure gebundene Eisenoxydul wird aber von Schwefelwasserstoffgas gefällt; löst man etwas Eisenvitriol in einem kohlensauren Kalk enthaltenden Wasser auf, so schlägt dieses Gas schnell schwarzes Schwefeleisen nieder, weil in diesem Falle das schwefelsaure Eisenoxydul durch den kohlensauren Kalk in kohlensaures Eisenoxydul verwandelt wird. Stumpft man die Säure der Eisenvitriollösung durch Ammoniak völlig ab, so entsteht dann durch Schwefelwasserstoffgas in dieser

Auflösung ebenfalls schwarzes Schwefeleisen als Niederschlag. In neutralen oder sauren Eisenoxydauflösungen verursacht Schwefelwasserstoffgas einen milchigweißen Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel, indem der Schwefelwasserstoff das Eisenoxyd zu Eisenoxydul auf Kosten seines Wasserstoffs reduzirt und sein Schwefel sich ausscheidet. Die sauren Auflösungen der Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert; in neutralen Zinkoxydauflösungen entsteht dadurch ein weißer Niederschlag von Schwefelzink. Doch ist nothwendig, daß man die Zinkauflösungen hinreichend mit reiner Schwefelsäure ansäuert, da sonst selbst aus ziemlich stark sauer reagirenden Auflösungen schon das Zink theilweise durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Die sauren und neutralen Auflösungen des Mangan werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, nur die Mangansalze mit einer schwachen Säure erleiden, ähnlich den Eisensalzen, eine Zersetzung. Die durch Ammoniak alkalisch gemachten Auflösungen geben aber auf Zusatz von Schwefelwasserstoff einen blassen, fleischrothen Niederschlag, der sich aber bald oxydirt und eine braunschwarze Farbe annimmt. Die Manganoxyd-Auflösungen werden milchweiß gefällt von abgeschiedenem Schwefel, indem der Schwefelwasserstoff das Oxyd zu Oxydul reduzirt.

Der Schwefelwasserstoff kann aber auch organische in Wasser aufgelöste Stoffe farbig niederschlagen, welche Niederschläge leicht für Schwefelmetalle anzusehen sind; daher bei Anwendung desselben zur Entdeckung metallischer Verunreinigungen bei Arzneipräparaten hierauf vorzügliche Rücksicht genommen werden muß, um in keine Täuschungen zu verfallen. (Buchners Repertorium. Band 14. S. 473.)

Der Schwefelwasserstoff wird häufig als Reagens angewendet, sowohl in Gasform als in Wasser aufgelöst. In letzterer Form ist er schon längst unter dem Namen Hahnemannische Weinprobe (Liquor probatorius Hahnemanni) gekannt und vorzüglich zur Prüfung der Weine auf einen Bleigehalt angewendet worden. Hahnemann stellte diese Probeflüssigkeit auf die Weise dar, daß er ein Gemenge von 2 Quentchen Schwefelcalcium und eben so viel Weinsteinsäure mit 16 Unzen Wasser in einem verschlossenen Medizinglase, dessen Stöpsel zuweilen geöffnet wurde (damit das sich entbindende Gas das Glas nicht zersprengt), erst ¼ Stunde hindurch schüttelte, dann zum Absetzen eine Stunde hindurch hinstellte und hierauf die Flüssigkeit in ein anderes Glas, in welchem sich ½ Unze Weinsteinsäure befand, so klar wie möglich vom Bodensatz abgoß. Durch die Weinsteinsäure wird das Schwefelcalcium zerlegt; das Calcium sich auf Kosten eines hierbei zersetzt werdenden Antheils Wasser durch den Sauerstoff desselben zur Kalkerde oxydirend bildet nun als solche, sich mit der Weinsteinsäure vereinigend, die schwerlösliche weinsteins. Kalkerde, der Wasserstoff des zerlegten Wassers aber den frei gewordenen Schwefel aus dem Schwefelcalcium aufnehmend vereinigt sich mit diesem zu Schwefelwasserstoffgas, das aber von dem vorhandenen Wasser zur flüssigen Schwefelwasserstoffsäure aufgelöst wird. Der Gehalt an freier Weinsteinsäure gibt dieser Probeflüssigkeit in manchen Fällen einen Vorzug vor der gewöhnlichen wäs-

serigen Schwefelwasserstoffsäure, indem sie nur die in Flüssigkeiten befindlichen schädlichen Metalle wie Kupfer, Blei, Arsenik, nicht aber das Eisen niederschlägt. Da aber Wittstock (Bremer's Zusätze und Verbesserungen zur Pr. Pharmac. S. 246) und Lindes (dessen Versuch einer Darstell. der Lehre von den Reag. S. 126) beobachtet haben, daß auch aus sauren Flüssigkeiten das Eisen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn dieselben zugleich organische Stoffe enthalten, so dürfte obiges Präparat nicht immer die Fällung des Eisens verhindern. Die Preuß. Pharm. läßt diese Probeflüssigkeit aus 4 Unzen wässeriger Hydrothionsäure und 1 Drachme Weinsteinsäure zusammensetzen, indem das Schwefelcalcium auch zuweilen unterschweflgs. Kalkerde enthält, aus welcher gleichzeitig mit der Schwefelwasserstoffsäure schweflige S. entbunden wird, beide Säuren aber zersetzend auf einander wirken, so daß dann in der Probeflüssigkeit nur wenig Schwefelwasserstoffsäure aufgelöst ist.

Als Reagens wird die Schwefelwasserstoffsäure gewöhnlich als Gas angewendet, mit welchem man die zu prüfende Flüssigkeit vollständig sättigen muß, so nemlich, daß sie deutlich darnach riecht, denn nur in diesem Fall läßt sich eine Reaction mit Sicherheit erwarten. Zu denjenigen Metallen, welche unter allen Umständen, d. h. sowohl aus sauren, als neutralen oder alkalischen Auflösungen, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, gehören das Blei, Kadmium, Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismuth und Zinn, letzteres aber nur als Oxydul.

In Bleiauflösungen bewirkt das Schwefelwasserstoffgas einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Bei äußerst geringen Mengen wird die Flüssigkeit nur braun gefärbt. Wird in eine Flüssigkeit, welche suspendirtes schwefelsaures Bleioxyd und viel überschüssige Schwefelsäure enthält, Schwefelwasserstoffgas geleitet, so wird das Bleisalz fast gar nicht geschwärzt, höchstens da ein wenig grau, wo das einströmende Gas unmittelbar das Pulver trifft. Selbst eine große Menge Salpetersäure vermag Ähnliches zu bewirken (Wittstock Pharmac. Centr. Blatt 1833. S. 680). Kadmiumauflösungen fällt Schwefelwasserstoffgas gelb. Der Niederschlag ist im Ätzammoniak unauflöslich. Kupfer wird aus allen seinen Auflösungen schwarz und nur wenn die Menge desselben gering ist, dunkelbraun von diesem Gas gefällt. Quecksilber. Nach Verschiedenheit der Oxydationsstufe desselben erscheint der Niederschlag verschieden gefärbt. In den neutralen und sauren Auflösungen der Oxydulsalze bringt Schwefelwasserstoffgas sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber im minimo des Schwefels hervor; die neutralen und sauren Quecksilberoxyd-Auflösungen werden hingegen von jenem Gas anfangs weiß, dann gelb, hierauf braun und erst ganz zuletzt schwarz niedergeschlagen. Die erst zugesetzten Antheile des Schwefelwasserst. entziehen dem Oxyd nur so viel Sauerstoff, daß es als Oxydulsalz mit Schwefel verbunden niederfällt; mehr Zusatz von Schwefelwasserstoff erzeugt dann zugleich Schwefelquecksilber, bis zuletzt durch einen Überschuß von Schwefelwasserstoffgas alles Quecksilbersalz zersetzt ist, wo der Niederschlag dann ganz aus Schwefelquecksilber besteht. In der Sublimatauflösung fällt zuerst

beim Einströmen des Schwefelwasserstoffgases Calomel mit Schwefel verbunden nieder, bis ersteres zuletzt auch in Schwefelquecksilber übergeht. Ist die Sublimatauflösung sehr verdünnt, so erscheint gleich anfangs ein gefärbter Präzipitat, der schnell eine schwarze Farbe annimmt. Selbst bei einer 15000fachen Verdünnung des Oxydsalzes ist die dunkle bräunliche Färbung eben noch merklich. Die Auflösungen des Quecksilbercyanids (Cyanquecksilber im maximo) machen hievon eine Ausnahme, indem sie schon von den ersten Blasen des Gases schwarz gefärbt werden. Silberauflösungen geben einen schwarzen Niederschlag beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, der im Ammoniak unauflöslich ist. Wismuthauflösungen werden gleich den Bleioxydauflösungen durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Zinnoxydulsalze fällt Schwefelwasserstoffgas dunkelbraun, der Niederschlag ist erstes Schwefelzinn und kann wegen Ähnlichkeit der Farbe leicht mit den durch dasselbe Fällungsmittel in den Bleisalzen hervorgebrachten Niederschlag verwechselt werden. (S. Acetum destillat.) Andere Metalle, wie Antimon, Arsenik, Gold, Platin und Zinnoxyd werden nur aus sauren Auflösungen vollständig, aus neutralen dagegen nur theilweise und aus alkalischen gar nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die sauren Auflösungen des Antimons, dasselbe mag als Oxyd, als antimonige oder Antimon-Säure darin enthalten seyn, werden durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Der Niederschlag aus den sauren Oxydauflösungen ist roth (einfach Schwefelantimon), ist die Auflösung neutral, so scheidet sich der rothe Niederschlag erst dann ab, wenn man Salzsäure zusetzt oder die Auflösung auch nur erhitzt. Antimonige Säure und Antimonsäure werden, wenn sie in Salzsäure aufgelöst sind, durch Schwefelwasserstoffgas orangefarben gefällt, die Farbennüance ist jedoch so wenig verschieden, daß sich beide Niederschläge nicht von einander unterscheiden lassen. Arsenik. In der Auflösung der arsenigen Säure (weißen Arsenik) bringt Schwefelwasserstoffgas eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik hervor. Setzt man indessen zu der Auflösung der arsenigen Säure etwas Salzsäure, so entsteht der gelbe Niederschlag, der bei einer concentrirten Auflösung mehr orangegelb erscheint, sogleich. Derselbe Niederschlag erfolgt auch in den sauren Auflösungen der arsenigsauren Salze durch Schwefelwasserstoffgas; er ist in Ätzalkalien und selbst in einer Auflösung von kohlensaurem Kali leicht auflöslich. Die Hahnemannische Probeflüssigkeit bewirkt aber sogleich in der Auflösung der arsenigen Säure den gelben Niederschlag von Schwefelarsen. In den durch Salzsäure angesäuerten Auflösungen der arseniksauren Salze bewirkt Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag, in verdünnten Auflösungen entsteht dieser aber nicht auf der Stelle, sondern erst nach langem Stehen, oder wenn das Ganze erwärmt wird. Diejenigen Stoffe, welche die durch Schwefelwasserstoff in der Auflösung der arsenigen Säure erzeugten Niederschläge auflösen, nehmen auch diesen Niederschlag leicht auf. Der Schwefelarsen unterscheidet sich durch seine leichte Auflöslichkeit in Ätzammoniak leicht von dem Schwefelcadmium, das ihm übrigens sehr ähnlich, aber in Ätzammo-

niak unauflöslich ist. Goldchloridauflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas schwarz präzipitirt; die Platinauflösung wird zwar auch von diesem Gas braun gefärbt, aber erst nach längerer Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag. Die Zinnoxydsalzauflösungen erleiden von dem Schwefelwasserstoffgas nicht sogleich eine Fällung; erst nach einiger Zeit erscheint ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn im maximo des Schwefels, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wird von Kalkwasser völlig absorbirt, ohne daß es solches trübt oder einen Rückstand hinterläßt. Im erstern Falle würde es kohlensaures Gas und im zweiten entweder Wasserstoffgas oder atmosphärische Luft enthalten. Die wässerige Schwefelwasserstoffsäure kann zwar kein Wasserstoffgas oder gemeine Luft enthalten, wohl aber Kohlensäure, auf welche sie daher geprüft werden muß.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff auch noch zu einem tropfbar-flüssigen, ölartigen Körper, welcher mehr Schwefel als die Schwefelwasserstoffsäure enthält und welcher dargestellt wird, wenn man ein durch stundenlanges Kochen von gleichen Theilen Schwefel und Kalkerde mit 12 Theilen Wasser dargestelltes Schwefelcalcium oder auch eine gesättigte Auflösung des 3ten Schwefelkaliums nach und nach in mäßig verdünnte und etwas erwärmte Salzsäure gießt. Unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoffgas, sammelt sich am Boden des Gefäßes ein ölartiger Körper, welcher auch zuweilen in Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt und sich durchs Filtrum absondern läßt. Diese Substanz wird aber nur dann erhalten, wenn die Säure in der Flüssigkeit vorwaltet, ausserdem er sogleich in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas zerfällt. Dieses Produkt hat den Namen hydrogenirter Schwefel, hydrothionige Säure erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol unauflöslich, hat einen, von jenem des Schwefelwasserstoffgas verschiedenen unangenehmen Geruch und Geschmack, verbreitet erwärmt Dämpfe, welche die Augen und die Nase stark reizen, zersetzt sich nach und nach selbst in verschlossenen Gefäßen, wobei er eine klebrige, halbdurchsichtige Masse zurückläßt, welche in einigen Tagen erstarrt. Nur in sehr gut verschlossenen und gut damit angefüllten Flaschen läßt er sich an einem kühlen Ort unverändert aufbewahren. Derselbe Körper bildet sich bei der Darstellung der Schwefelmilch, wenn die Säure zu rasch zu der Schwefelkaliumauflösung gesetzt wird, wobei alsdann gleichfalls an einer Stelle das Schwefelkalium mit einem Überschuß von Säure in Berührung kommt, sich hydrogenirter Schwefel bildet, der aber gleich wieder zerlegt wird; auf ähnliche Art entsteht das sogenannte stinkende Schwefelharz Westrumbs. (Mitscherlichs Chem. S. 503).

Acidum malicum. Aepfelsäure.

Diese Säure wurde zuerst von Scheele als eine eigenthümliche Säure aufgeführt; er kannte sie aber nur im flüssigen Zustande. Die Äpfelsäure ist

nächst der Sauerkleesäure diejenige Säure, die am häufigsten im Pflanzenreiche vorkommt, theils frei, theils mit Basen verbunden. Der Saft der unreifen und reifen sauren Äpfel, der Berberisbeeren, der Vogelbeeren, der Schlehen u. a. m. enthalten die Äpfelsäure mit wenig Zitronensäure verbunden, dagegen der Saft der Stachelbeeren, der Johannisbeeren, Himbeeren ꝛc. fast eben so viel Zitronen- als Äpfelsäure enthält. Der äpfelsaure Kalk findet sich in dem Safte mehrerer Gewächse mit dicken saftigen Blättern, vorzüglich des Hauslauchs, mehrerer Arten Crassula ꝛc. Wird über 1 Theil Zucker eben so viel verdünnte Salpetersäure abdestillirt, so findet sich in der rückständigen syrupdicklichen Flüssigkeit neben der erzeugten Sauerkleesäure noch eine andere von dieser verschiedene Säure, die Scheele für Äpfelsäure erklärte, von der es aber noch unentschieden ist, ob sie nicht vielmehr als eine eigene Säure betrachtet werden muß.

Die Äpfelsäure läßt sich aus dem Äpfelsafte abscheiden, wenn man denselben kochend mit Kreide sättigt, die Flüssigkeit von dem weißen Rückstand abfiltrirt und solche bis zur dünnen Saftconsistenz abdampft. Gießt man jetzt zu der so weit eingeengten Flüssigkeit Alkohol, so fällt äpfelsaurer Kalk als ein gelblichweißes Pulver nieder, das man nach dem Abspühlen mit etwas Alkohol auf einem Filter trocknet. Durch Digeriren des trocknen äpfels. Kalks mit 8 Th. Wasser und ½ Theil Vitriolöl wird die Äpfelsäure in Freiheit gesetzt und von dem vorhandenen Wasser aufgenommen; man trennt die Auflösung von dem entstandenen Gyps durchs Filtriren und verdunstet solche in einer gläsernen Schale bei gelindem Feuer zur Syrupsdicke, wo die Äpfelsäure mit schleimigen und andern Stoffen verbunden im flüssigen Zustande erhalten wird. Um die Äpfelsäure in Krystallen darzustellen, ist das von Liebig angegebene Verfahren (Ann. d. Ph. V. S. 141) zu befolgen: Es wird nemlich nach demselben der vorher aufgekochte und filtrirte Vogelbeersaft mit kohlensaurem Alkali oder kohlens. Kalk beinahe aber nicht ganz gesättigt, mit Bleisalpeter gefällt und das Ganze einige Tage ruhig stehen gelassen, während welcher Zeit der Niederschlag in gelblichweiße Nadeln übergehet, die sich von der Mutterlauge und überschüssig zugesetztem Bleisalpeter durch Aufgießen von frischem W. befreien lassen. Das so erhaltene noch unreine äpfels. Bleioxyd wird mit verdünnter Schwefels. bis zum Aufhören seiner krystallinischen Beschaffenheit in einer Schale gekocht, die breiartige Masse, enthaltend schwefels. Blei, freie Schwefels., Äpfelsäure, Farbstoff, Schleim und andere im Vogelbeers. vorhandene Säuren, mit einer Auflösung von Schwefelbaryum in kleinen Portionen versetzt, bis eine davon abfiltrirte klare Probe durch zugesetzte Schwefelsäure getrübt wird, die sauer reagirende klare und kaum gefärbte Flüssigkeit nun vom Bodensatze abfiltrirt, mit Schwefelbaryum und zuletzt mit kohlens. Baryt vollkommen gesättigt und zum Kochen erhitzt. Die von dem hierbei entstandenen Niederschlag — zitronens. Baryt — abfiltrirte, jetzt nur äpfelsaure Baryterde aufgelöst enthaltende Flüssigkeit wird nun so lange mit verdünnter Schwefels. versetzt als sich Schwerspath ausscheidet, von demselben getrennt, behutsam zur Syrupsdicke verdunstet und der Krystallisa-

tion überlassen. Nach einigen Tagen hat sich die Äpfelsäure in kleinen Krystallen ausgeschieden.

Aus dem mit einer Basis gesättigten Vogelbeersaft fällt auf zugesetzte Bleisalpeterauflösung äpfelsaures Bleioxyd mit färbenden und schleimigen Stoffen verbunden nieder. Beim Kochen des Niederschlags mit Schwefelsäure verbindet sich diese mit dem Bleioxyd zu Bleivitriol, die Äpfelsäure scheidet sich aus und bildet nun in Gemeinschaft des Bleivitriols und der anderweitig vorhandenen Stoffe die vorerwähnte breiartige Masse. Das hierauf der breiartigen Masse zugesetzte Schwefelbaryum wird durch Zersetzung eines Antheils Wasser in Baryterde und Schwefelwasserstoff zerlegt und durch erstern die freie Schwefelsäure zu Schwerspath gebunden, durch letzteren aber der größte Theil des Bleivitriols in Schwefelblei verwandelt, das nun, die Stelle der Kohle vertretend, die färbenden und schleimigen Theile aufnimmt, so daß nun die abfiltrirte Flüssigkeit nur noch Äpfelsäure nebst etwas Zitronens. enthält. Bei der jetzt folgenden Sättigung der Flüssigkeit mit Baryterde entsteht äpfelsaurer und zitronensaurer Baryt, ersterer bleibt aufgelöst, während letzterer als ein schwer auflösliches Salz herausfällt. Schwefelsäure zersetzt den äpfelsauren Baryt und die reine Äpfelsäure bleibt jetzt allein in der Flüssigkeit gelöst. Ein etwaniger Rückhalt von Baryterde, da Überschuß von Schwefelsäure zu vermeiden ist, läßt sich aus der flüssigen Äpfels. dadurch entfernen, daß man dieselbe bis zu einer gewissen Consistenz abdampft und die Äpfelsäure mittelst Alkohol aufnimmt, wo die geringe Menge des beigemischten Barytsalzes ungelöst zurückbleibt.

Die Äpfelsäure krystallisirt nur schwierig in kleinen Säulen, die sich kugelförmig anhäufen, bei gelinder Wärme schmelzen, in offenem Feuer mit Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker verbrennen, bei der trocknen Destillation zuerst ihr Krystallwasser fahren lassen, dann sich braun färben, eine wasserhelle, aber angebrannt riechende saure Flüssigkeit abgeben, während sich zugleich feine, lange Nadeln sublimiren. Sowohl letztere als die saure Flüssigkeit sind besondere Säuren, die man als brenzliche Äpfelsäuren bezeichnet. Die Äpfelsäure selbst ist geruchlos, schmeckt stark, aber angenehm sauer, zerfließt an feuchter Luft, löst sich daher in jedem Verhältniß im Wasser auf und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Vitriolöl verwandelt sie in Wasser und Kohlens., die Salpetersäure aber in Sauerkleesäure. Die unreine, schleimige und farbige Stoffe enthaltende Äpfels., erscheint als ein brauner, dicker, klebriger Syrup, ist nicht krystallisirbar, geruchlos, mäßig sauer, in dünnen Lagen an trockner Luft zu einem Firniß austrocknend. Von den andern Pflanzensäuren unterscheidet sich die Äpfelsäure schon darin, daß sie mit der Kalkerde ein in Wasser auflösliches Salz darstellt, das aus seiner Auflösung durch Alkohol in weißen Körnern ausgefällt wird. Das mit unreiner Säure dargestellte Kalksalz röthet schwach Lakmus, und Alkohol fällt es aus seiner wässerigen Auflösung als eine schmierige Masse, die auf dem Nagel zu einem Firniß austrocknet. Das gereinigte äpfelsaure Bleioxyd ist nur wenig in kaltem Wasser auflöslich; in kochendes Wasser eingetragen, löst

es sich zwar auf, allein es schmilzt auch leicht darin zu einer harzähnlichen Masse, die sich fest ansetzt und leicht eine braune Farbe annimmt. Nach Pfaff (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. 357) ist das Kupferoxyd-Ammoniak ein sehr empfindliches Reagens auf Äpfelsäure. Tropft man eine Auflösung dieses Salzes in Äpfelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schön pistaziengrüne Farbe an, nicht unähnlich der, welche man mit arseniger Säure erhält, nur muß das Kupferoxyd-Ammoniak gerade bis zur Sättigung der Säure zugesetzt werden. Die grüne Farbe, welche das Zwiebeldecoct von Kupferoxyd-Ammoniak annimmt, rührt von den darin enthaltenen äpfelsauren Salzen her.

Die Äpfelsäure besteht nach Liebig aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff, 4 At. Sauerstoff. Sie hat demnach genau dieselbe Zusammensetzung wie die Zitronensäure, von der sie also eine isomerische Modification ist, ähnlich wie die Traubensäure von der Weinsteinsäure. Übrigens unterscheiden sich beide Säuren in ihren Eigenschaften sehr von einander.

Die Äpfelsäure ist für sich nicht officinell; sie macht aber einen Bestandtheil mehrerer Fruchtsäfte aus, die in der Arzneikunde angewendet werden. Der äpfelsaure Kalk ist jedoch früher mit Erfolg als ein wirksames Heilmittel gebraucht worden. Das Extractum ferri pomatum ist ein mit schleimigen, zuckerartigen, extractiven ꝛc. Theilen vermengtes äpfelsaures Eisenoxyd. Es wird zur Darstellung dieses Präparats der Saft von sauren Äpfeln mit Eisenfeile so lange erhitzt, bis die Säure in dem Äpfelsafte völlig mit Eisen gesättigt ist, die Flüssigkeit dann durch Leinwand colirt und im Wasserbade bis zur Extractdicke verdunstet. Zweckmäßiger geschieht die Bereitung dieses Mittels auf die Art, daß man den durch Zerreiben von geschälten säuerlichen Äpfeln erhaltenen Brei mit dem 6ten Theil seines Gewichts Eisenfeile einige Tage unter öfterem Umrühren in Digestion stellt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt und die gebildete grünlichschwarze Masse einen stark eisenhaften Geschmack angenommen hat. Dann ist dieselbe noch einige Zeit in einem eisernen Gefäß zu kochen, zu coliren und auszupressen, und dasselbe Verfahren mit dem Rückstand noch einmal mit Zusatz von etwas Wasser zu wiederholen, um demselben möglichst alle auflöslichen Theile zu entziehen. Sämmtliche colirte Flüssigkeit ist dann auf die schon angegebene Weise zur Extractdicke zu bringen. Die Anwendung des Äpfelbreies vor dem ausgepreßten Äpfelsaft gewährt den Vortheil, daß die schwache Einwirkung des Äpfelsaftes durch die in dem Brei vorhandene atmosphärische Luft sehr unterstützt wird, indem das Eisen jetzt nicht allein mittelst des Sauerstoffs des Wassers, sondern auch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und in diesem Zustande sich mit den Säuren im Äpfelsaft leicht verbindet. In einem lange Zeit aufbewahrten Extracte finden sich oft körnige Krystalle. Man muß das Eisenextract vorzüglich sorgfältig auf eine Verunreinigung mit Kupfer prüfen, da die Eisenfeile oft mit Kupferfeile verunreinigt vorkommt. Das Kupfer wird erkannt, wenn eine in die Auflösung des Extracts gestellte blanke Messerklinge sich mit einem Kupferhäutchen überzieht, oder wenn ein Theil des Extracts eingeäschert wird, und der auf den Rückstand gegossene Sal-

miakgeist eine blaue Farbe annimmt. Statt der Eisenfeile kann man sich auch kleiner eiserner Nägel oder des Eisendrahts bedienen, wo eine Kupferverunreinigung des Präparats dann nicht zu befürchten steht. Früher bereitete man aus dem Safte der Quitten auf gleiche Weise das Extr. ferr. cydoniat., das aber von dem Eisenextract nicht wesentlich verschieden ist.

Acidum muriaticum. Acidum salis. Acidum hydrochlorinicum. Spiritus salis acidus. Salzsäure. Chlorwasserstoffsäure. Saurer Salzgeist.

Die Salzsäure kommt in der Natur nur selten im freien Zustande vor; sie findet sich im Wasser aufgelöst in der Nähe der Vulkane, so wie sie auch neben der Schwefelsäure in dem sogenannten Essigfluß in Amerika enthalten ist. Die Säure im Magen der Thiere ist ebenfalls Salzsäure, wo sie die Function zu haben scheint, die Verdauung zu befördern. Sie bildet sich, wenn ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur dem Tageslichte ausgesetzt wird; wirkt auf dieses Gasgemenge das Sonnenlicht ein, so entsteht eine heftige Explosion, desgleichen, wenn es mit einem Lichte oder durch den electrischen Funken entzündet wird. Es erzeugt sich hierbei aus dem Gasgemisch ein gleiches Volumen salzsaures Gas. Werden die Chloralkalimetalle mit einer starken wässerigen Sauerstoffsäure behandelt, so wird das Wasser zersetzt; der Sauerstoff desselben verbindet sich nemlich mit dem Metall zum Oxyd, während der Wasserstoff mit dem Chlor zur Salzsäure zusammentritt. Die Sauerstoffsäure verbindet sich dann mit dem Oxyd zu einem Neutralsalz. Im wasserfreien Zustande ist die Salzsäure ein Gas, welches man sich durch Zerlegung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure verschaffen kann. Es sind hierzu 59 Theile Kochsalz mit 49 Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt seyn darf, in einem Entbindungsapparat zu übergießen und durch vorsichtiges Erwärmen die Entwicklung des Gases zu befördern, welches, da es vom Wasser begierig verschluckt wird, über Quecksilber aufgefangen werden muß. Das Salzsäuregas behält zwar bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre seinen elastischen Zustand, bei einem Druck von 10 Atmosphären verdichtet es sich aber zu einer tropfbaren Flüssigkeit, die bei vermindertem Druck schnell in den gasförmigen Zustand zurückkehrt. Es ist farblos, hat einen stechenden Geruch, einen ähnlichen sauren Geschmack, färbt die blauen Pflanzenfarben roth, ohne sie zu zerstören, also ohne zu bleichen, erregt, auf die Haut gebracht, heftiges Jucken und Entzündung, ohne dieselbe jedoch zu färben, zu zerstören oder Geschwüre zu erregen. Die Pflanzenfaser macht es nach längerer Einwirkung ganz mürbe und zerreiblich, ohne sie aber in Kohle zu verwandeln. Auf thierische Substanzen scheint es wenig zu wirken, zerstört aber doch Miasmen, wenn auch nicht so wirksam, wie das Chlorgas. Durch Licht und Wärme wird das salzsaure Gas nicht verändert, zerfällt aber durch

Electricität in Wasserstoffgas und Chlorgas. Es verbindet sich nicht mit dem Sauerstoff, ist also unverbrennlich und kann auch das Verbrennen brennbarer Körper nicht unterhalten; doch nimmt die Flamme hineingetauchter brennender Körper vor ihrem Erlöschen eine augenblickliche grüne Farbe an. Zum Athmen ist dieses Gas untauglich, da es wegen seiner reizenden Wirkung den Lungen sehr nachtheilig ist. Der atmosphärischen Luft kann es jedoch in größerer Menge, als das Chlor, beigemengt seyn, ohne dieselbe zum Einathmen untauglich zu machen. Sauerstoff und salzsaures Gas zersetzen sich unter vielen Verhältnissen so, daß Wasser und Chlor entstehen; dieß ist namentl. der Fall, wenn durch ein Gemenge beider Gasarten der electrische Funken durchschlägt. Kommen Alkalien, Erden und Metalloxyde mit salzsaurem Gas bei niederer oder höherer Temperatur in Berührung, so erfolgt dieselbe Zersetzung, nur daß das reduzirte Metall sogleich sich mit dem Chlor zu einem Chlormetall verbindet. Bei Anwendung von Wärme rinnt das erzeugte Wasser an den inneren Wänden des Gefäßes herunter. Die Baryterde erzeugt hierbei eine große Erhitzung, dagegen sich Thonerde mit salzs. Gas nicht verändert. Mit Hyperoxyden, z. B. Braunstein, zersetzt sich das salzsaure Gas in Chlormetall und freies Chlor, indem der überschüssige Sauerstoff des Oxyds aus der Salzsäure mehr Wasserstoff aufnimmt und mehr Chlor frei macht, als sich mit Chlor mit dem reduzirten Metall verbinden kann. Einige Metalle, wie Eisen, Zink, Mangan, die Metalle der alkalischen Erden und Alkalien, zersetzen das salzs. Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie verbinden sich mit dem Chlor und stoßen den Wasserstoff ab. Andere Metalle, z. B. Zinn rc. erfordern zur Zerlegung des Gases eine höhere Temperatur, während wieder andere gar keine Wirkung auf solches zeigen. Die Kohle hat unter keinen Umständen eine Wirkung auf das salzsaure Gas. Mit Ammoniakgas zusammentreffend verdichten sich beide Gasarten sofort zu Salmiak (Chlorammonium), der sich als ein fester Körper ausscheidet. Der Wasserstoff des salzsauren Gases verwandelt hier zuerst das Ammoniak in Ammoniummetall, das sich dann mit dem Chlor der Salzsäure zu Salmiak verbindet. Strömt salzsaures Gas in Terpentinöl oder Zitronenöl ein, so verwandeln sich beide Öle in eine flüssige und feste Verbindung, beide sind aus Salzsäure und Öl zusammengesetzt. Es hat große Anziehung zum Wasser, wird daher vom liquiden Wasser, nicht allein vom kalten, sondern auch vom heißen, verschluckt: die Heftigkeit, mit welcher dieß geschieht, ist so groß, daß ein damit gefülltes Gefäß, welches man unter Wasser öffnet, sich mit derselben Heftigkeit mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Eis wird in dem salzs. Gas aufgelöst, so daß beide zusammen zu tropfbarer Salzs. werden. Die gewöhnliche Salzs. ist Wasser, welches Salzsäuregas absorbirt hat. Wasser, welches bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Gas gesättigt wird, enthält davon $\frac{3}{4}$ seines Gewichts, hat ein sp. G. von 1 pC. und raucht an der Luft. Zum gewöhnlichen Gebrauche wird die Salzsäure aus dem Kochsalz durch Schwefelsäure mittelst Destillation aus einer gläsernen Retorte bereitet. Damit sich das salzsaure Gas verdichte, ist in die Vorlage Wasser vorzuschlagen, auch zweckmäßig die Schwefels. vorher

mit Wasser zu verdünnen. Eine zum pharmaceutischen Gebrauch hinreichend starke Salzsäure ist nach folgender Vorschrift zu erhalten: 6 Pfund trocknes Kochsalz werden in einer geräumigen Retorte mit 7½ Pfund Vitriolöl, welches vorher mit 3 Pfund Wasser verdünnt wurde, übergossen, die Retorte tief ins Sandbad gesetzt und eine geräumige Vorlage ohne Verkittung angelegt, in welcher 4 Pfund destillirtes Wasser enthalten sind, doch ist nothwendig, daß der Hals der Retorte tief genug in die Vorlage reiche, damit alle übergehende gasförmige Säure sogleich vom Wasser verschluckt werde. Die Destillation ist bei erst gelindem, dann am Ende verstärktem Feuer bis zur Trockne des Inhalts der Retorte vorzunehmen, und wenn das Destillat eine gelbe Farbe besitzt, oder mit Schwefelsäure verunreiniget ist, so muß es von neuem über ½ Pfund Kochsalz rectificirt werden, der gefärbte Antheil, welcher zuerst übergeht, ist zu beseitigen, und was dann folgt, als reine Salzsäure in Flaschen, die mit gläsernen Stöpseln zu verschließen sind, aufzubewahren. Eine sehr concentrirte Salzsäure läßt sich darstellen, wenn man bei der vorigen Arbeit die Schwefelsäure nur mit 2 Pfund Wasser verdünnt und in der Retorte 3½ Pfund Wasser vorschlägt.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz wird ein Antheil Wasser zerlegt. Der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Natrium zu Natrum, und dieses mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natrum, während das Chlor sich mit dem Wasserstoff vereinigend als Salzsäuregas auftritt, welches zum Theil mit dem Wasser, womit die Schwefels. verdünnt war, überdestillirt, zum Theil aber von dem vorgeschlagenen Wasser verschluckt wird. Zur Zersetzung von 1 At. Kochsalz ist 1 At. Schwefels. erforderlich; folglich erfordern 100 Kochsalz 83,7 Vitriolöl, bei welchem Verhältniß neutrales schwefelsaures Natrum entsteht. Letzteres Salz hat aber eine große Neigung, Schwefelsäure zurückzuhalten, um saures schwefelsaures Natrum zu bilden; wird daher nur so viel Schwefelsäure zum Kochsalz gesetzt, daß neutrales schwefelsaures Natrum entsteht, so zersetzt diese nur die Hälfte Kochsalz und die diesem entsprechende Menge Salzsäure destillirt über. In der Retorte findet sich dann ein Gemenge, aus saurem schwefels. Natrum mit dem nicht zerlegten Antheil Kochsalz bestehend. Diese beiden Salze wirken aber erst in sehr starker Hitze zerlegend auf einander, wobei das saure schwefels. Natrum die überschüssige Schwefelsäure abgiebt, so daß nun auch der 2te Antheil Kochsalz zerlegt wird. Allein die vollständige Zersetzung erfolgt noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefäße schmelzen; da nun überdieß die überschüssige Schwefels., welche das saure Salz zuletzt abgibt, nicht mehr so viel Wasser enthält, daß das Kochsalz in Natrum und Salzsäure sich zerlegen kann, so wird dann ein Theil der Schwefelsäure zersetzt, und es bilden sich schweflige Säure, Chlor und schwefelsaures Natrum. Die Zersetzung des Kochsalzes erfolgt dagegen vollkommen und bei geringerer Hitze, wenn man so viel Schwefelsäure zum Kochsalz setzt, daß dieses sich vollständig in saures schwefels. Natrum zerlegt. 100 Theile Kochsalz erfordern dann 167,4 Theile Vitriolöl zu dieser Zerlegung, da aber bei der Art, wie die Schwefels. zu dem

Kochsalz hinzugegossen wird, keine vollkommene Mengung entsteht, so ist es nothwendig, die Masse bis zum Schmelzen des sauren schwefels. Natrums zu erhitzen, wodurch alsdann das Kochsalz und die Schwefels. vollständig miteinander in Berührung kommen. Es erfolgt jedoch auch eine fast vollständige Zersetzung des Kochsalzes, wenn man auf 100 Theile desselben nur 125,6 Th. anwendet, da vorzüglich nur die letzten Antheile Salzsäure eine große Hitze zur Austreibung fordern.

Die Salzsäure wird auch häufig in Fabriken bereitet, und sehr wohlfeil in den Handel gebracht. Die Destillation derselben geschieht entweder aus gußeisernen oder auch aus beschlagenen irdenen Retorten, wobei Wasser vorgeschlagen wird. Wenn die Mutterlauge derjenigen Salinen, welche viel Chlormagnesium (salzs. Talkerde) enthalten, bis zur Trockne verdunstet, dann der Rückstand in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt wird, so zerfällt das Chlormagnesium in Salzsäure und Magnesia, wo dann erstere in die Vorlage überdestillirt. Die concentrirte Salzsäure raucht an der Luft, indem sie dicke weiße Dämpfe ausstößt; so wie sie aber bis auf einen gewissen Grad mit Wasser verdünnt worden ist, hört sie auf, diese Eigenschaft zu zeigen. Die nach der oben gegebenen Vorschrift bereitete Salzsäure stößt noch schwache weiße Dämpfe aus. Die reine Salzsäure ist farblos; sehr oft hat sie aber eine gelbe Farbe, wo sie dann auch gefärbte Dämpfe ausstößt. Die gelbe Farbe kann von mancherlei Verunreinigungen herrühren, z. B. von Eisenoxyd, Chlor, Brom ꝛc., die dann bei der Rectifikation der Säure zuerst überdestilliren. Sie hat einen eigenthümlich stechend sauren Geruch, der, enthält sie Eisenoxyd, safranähnlich erscheint. Ihr Geschmack ist zwar sehr sauer, aber nur wenig ätzend, weshalb auch die organischen Gebilde mehr von ihr zerfressen, als aufgelöst werden; diese erhalten von ihr eine gelbe Farbe, ohne verkohlt zu seyn. Beim Vermischen mit Wasser erzeugt die concentrirte Salzsäure nur wenig Wärme; dagegen erfolgt bedeutend Kälte, wenn sie mit Schnee oder Eise vermengt wird. Sie kocht um so leichter, je concentrirter sie ist, indem sich ein Theil des salzsauren Gases aus ihr entwickelt; bei geringerer Concentration siedet sie dagegen schwieriger als Wasser. Die concentrirte Salzsäure wird durch Kochen schwächer; eine schwächere wird aber durch Kochen stärker, so daß am Ende der Rückstand von beiden der Stärke nach gleich ist. Mit den Basen zersetzt sich die Salzsäure gleich dem salzsauren Gas. Die Metalloxyde werden von der Salzsäure leichter und vollständiger, als von irgend einer andern Säure, aufgelöst; mit den meisten bildet sie salzsaure Chlormetalle. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie Zink und Eisen mit Leichtigkeit unter Entbindung ihres Wasserstoffs auf. Unter Mitwirkung der Wärme löst sie auch einige andere Metalle auf, z. B. Zinn, Antimon, Arsenik; dagegen hat sie auf die meisten übrigen Metalle entweder gar keine oder eine nur unbedeutende Auflösungskraft. Aus den kohlensauren Salzen entbindet sie die Kohlensäure gasförmig; die Auflösung des salzsauren Gases in Alkohol treibt aber aus dem kohlensauren Kali die Kohlensäure nicht aus, obwohl sie die andern kohlensauren Salze gleich der wässerigen Salzsäure zersetzt.

Über die Entfärbung der gemeinen Salzsäure mittelst des Kohlenpulvers hat Creuzer in Grindels russ. Jahrbuch d. Pharm. 1806 Beobachtungen bekannt gemacht. Schon in Mumlers Übers. d. Abh. der Akad. d. Wissensch. in Berlin 2. B. findet sich die Bemerkung, daß die Salzsäure durch Reisblei entfärbt werde; auch Schönwald (Crell's chem. Annalen 1786 II. Th. S. 50) entwickelte aus mit Kohlen gebranntem und dann wieder krystallisirtem Kochsalz mit verdünnter Schwefelsäure weiße Salzsäure, die unter gewöhnlichen Umständen eine vortreffliche Salznaphtha gab. Nassé (Schweig. Journ. für Ch. u. Ph. 6 B. S. 394) fand dagegen, daß das blos Rauchende von der gemeinen Salzs. durch Destillation mit absolutem Alkohol eine ätherisch riechende Flüssigkeit gab, woraus sich, sobald sie nochmals bis zur Hälfte über tartarus tartarisatus abgezogen wurde, eine leichte Salznaphtha abscheiden ließ, während die geruchlose keine Naphtha erzeugte.

Die stinkende Salzsäure reagirt auch mit außerordentlicher Heftigkeit auf Zinn, vorzüglich unter Anwendung von Wärme; dagegen die weiße geruchlose Salzsäure minder heftig auf das Zinn einwirkt.

Die jetzige chemische Schule betrachtet die Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff zusammengesetzt; mehrere Erfahrungen scheinen aber anzudeuten, daß die eigentliche Zusammensetzung derselben noch keineswegs hinreichend erkannt sey. So hat sich zuweilen bei der Bereitung der Salzsäure gegen das Ende der Destillation im Halse der Retorte Quecksilbersublimat gezeigt, ohnerachtet in den angewandten Materialien vorher keine Spur von Quecksilber aufzufinden war. Desgleichen hat man im Kochsalz schon mehremale Quecksilber gefunden, dasselbe auch beim Reinigen des Seesalzes wahrgenommen, obwohl sich im Meerwasser keine Spur von einem Quecksilbersalze hat nachweisen lassen. Eine merkwürdige Erzeugung des Quecksilbers aus Salzsäure und Thon beobachtete schon Rüdiger, vormals Professor der Chemie in Leipzig, wie ein ehemaliger Zögling desselben dem Verfasser schon vor 30 Jahren versicherte. Man rührt nemlich weißen Bolus oder irgend eine andere Thonart mit Salzsäure zu einem dicken Brei an, setzt die Mischung einige Monate der Luft aus, fügt nach dem Eintrocknen wieder Salzsäure zu und wiederholt dieses Verfahren noch einigemale. Wird jetzt das gut getrocknete Gemenge in einem Kolben der Glühhitze ausgesetzt, so sublimirt sich im obern Theil des Kolbens Calomel. Der Versuch wird Jedem gelingen, der Geduld und Zeit darauf verwenden kann und will. Merkwürdig ist es, daß man beim Feinreiben des Calomels mit Wasser den eigenen Thongeruch bemerkt.

Die zum pharmaceutischen Gebrauch bestimmte Salzsäure ist mit Barytauflösung auf Schwefelsäure und mit Blutlaugensalz auf Eisenoxyd zu prüfen. Findet sie sich mit Schwefelsäure verunreinigt, so muß sie nochmals über etwas Kochsalz abdestillirt werden. Das Eisenoxyd wird durch Blutlauge entfernt, von welcher man bis zum Aufhören des entstehenden Niederschlags zusetzt, die Säure dann von letzterm hell abgießt und nochmals überzieht. Die käufliche Salzsäure ist gewöhnlich mit Schwefelsäure, Chloreisen, Chlor, schwe-

feliger Säure, auch öfters mit Arsenik verunreinigt, und hat eine gelbe Farbe. Der Arsenikgehalt zeigt sich, wenn man durch die mit destillirtem Wasser verdünnte Salzsäure Schwefelwasserstoffgas streichen läßt, wo ein gelber Niederschlag (Schwefelarsenik) entsteht.

Acidum nitricum. Spiritus nitri acidus. Salpetersäure. Saurer Salpetergeist.

Im freien Zustande ist die Salpetersäure in der Natur nicht anzutreffen, wohl aber in Verbindung mit Basen in den salpetersauren Salzen. Sie wird unmittelbar, aber nur in sehr geringer Menge aus ihren Bestandtheilen dem Stickstoff und Sauerstoff gebildet, wenn durch atmosphärische Luft oder durch ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas anhaltend ein Strom electrischer Funken schlägt. Eine ähnliche Entstehung mag die Salpetersäure haben, welche mit Gewitterregen aus der Atmosphäre fällt. In größerer Menge erzeugt sich die Salpetersäure aus den Bestandtheilen der Atmosphäre, wenn diese in Berührung mit in Wasser gelösten Basen steht, während der electrische Funken durch die Luft geht, indem die hier mitwirkende disponirende Verwandtschaft der Salpetersäure zur Base, die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Stickstoff zur Salpetersäure sehr befördert. Sind mit der basischen Grundlage noch stickhoffhaltige in Verwesung begriffene organische Substanzen verbunden, so erfolgt die Erzeugung der Salpetersäure unter Zutritt der atmosphärischen Luft noch schneller, da hier der eben erst frei gewordene Stickstoff sich sogleich mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure verbindet, die mit der vorhandenen Grundlage in Vereinigung tritt. Daher erzeugt sich Salpetersäure an feuchten Kalkmauern, unter Mistbeeten, Viehställen ꝛc. wo die Säure dann gewöhnlich mit Kalkerde verbunden, als Kalksalpeter erscheint.

Zur Darstellung der Salpetersäure bedient man sich des Salpeters und eines Körpers der zum Kali eine nähere Verwandtschaft hat, als die Salpetersäure. Ein solcher ist sowohl die freie Schwefels., als auch die an Eisenoxyd gebundene im schwefels. Eisenoxyde. Auch bedienen sich die Laboranten, welche die Salpeters. im Großen bereiten, zur Zerlegung des Salpeters zuweilen noch des Thons oder kieselhaltiger Substanzen, z. B. des zerstoßenen Glases, der Glasscherben ꝛc. Die möglichst concentrirte Salpetersäure wird nach folgender Vorschrift erhalten: Man gebe in eine geräumige Tubulatretorte 30 Theile gröblich zerstückten reinen, trocknen Salpeter und übergieße denselben nach und nach mit 29 Th. Vitriolöl, jedoch mit der Vorsicht, daß von demselben nichts in den Hals der Retorte gelange. Man setze die Retorte jetzt in ein Sandbad, füge an den Hals derselben eine geräumige Vorlage unlutirt an und beginne die Destillation bei sehr gelindem Feuer. Der Hals der Retorte muß aber, wenn die Fugen nicht lutirt werden sollen, weit genug in die Vorlage hinein reichen, damit jeder übergehende heiße Tropfen der Säure in die schon überdestillirte Flüssigkeit fällt, wo dann fast gar kein Verlust an Säure statt finden wird. Gleich im Anfange der

Destillation entbinden sich gelbrothe Dämpfe, nach deren Aufhören die Vorlage hinwegzunehmen und durch eine andere von gleicher Beschaffenheit zu ersetzen ist. Man verstärke nun das Feuer allmählich bis zum lebhaften Sieden des Inhalts der Retorte, wobei die Salpetersäure theils dampfförmig, theils flüssig in schnell auf einander folgenden Tropfen übergeht. Die Masse in der Retorte, sich anfangs aufblähend, fällt bald wieder zusammen, indem sie eine breiartige Form annimmt, ohne zu einer vollkommenen Flüssigkeit zu schmelzen. Erscheinen endlich wieder rothe Dämpfe, so ist die Destillation zu beendigen, da auch bei sehr verstärktem Feuer nur wenig Säure mehr erscheint. Zweckmäßig ist es zur Verdichtung der übergehenden Dämpfe die Vorlage durch aufgelegte nasse Tücher stets kühl zu erhalten. Die in der Vorlage befindliche Säure fülle man in mit Glasstöpseln versehene Gläser und hebe sie an einem dunklen Ort auf. Sie ist farblos und besitzt ein sp. G. von 1,52. Die sich bei Anfang der Destillation entbindenden gelbrothen Dämpfe rühren daher, daß die Schwefelsäure, so lange sie noch größtentheils frei ist, der im Anfang des Processes freiwerdenden kleinen Menge von Salpetersäure das zum Bestehen derselben erforderliche Wasser entzieht, und dadurch veranlaßt, daß sie in Sauerstoffgas und salpetrige Säure (eine niedrige Stufe der Oxydation des Stickstoffs, als die Salpetersäure) zerfällt oder es können die salpetrigs. Dämpfe auch daher rühren, daß, wenn dem Salpeter eine organische Verunreinigung anhängt, durch diese eine Desoxydation der Salpeters. zur salpetrigen S. herbeigeführt wird. Öfters rühren diese Dämpfe auch von Chlor her, das seinen Ursprung aus dem Kochsalz nimmt, mit dem der Salpeter gewöhnlich verunreinigt ist. Eine Salpetersäure von 1,4 sp. G. wird erhalten, wenn man in die Vorlage 12 Th. Wasser vor beginnender Destillation gießt, oder damit die Schwefels. vorhero verdünnt. Als Rückstand bleibt in der Retorte saures schwefelsaures Kali. Die Salpetersäure kann ganz chemisch rein erhalten werden, wenn man die auf vorbeschriebene Weise erhaltene Säure, im Fall sie noch etwas gelb gefärbt erscheint, so lange in einer Retorte mit Vorlage erhitzt, bis sie ganz farblos erscheint, und die etwa vorhandene Schwefelsäure durch nochmalige Destillation über etwas salpetersaures Bleioxyd entfernt. Nach Wittstock ereignet sich bei der Destillation großer Menge Salpeters. (auch Salzs.) nach obiger Vorschrift und wenn die Schwefels. mit ½ W. verdünnt wird in dem Zeitpunkt, wo die Mischung in der Retorte anfängt trübe und milchig zu werden, plötzlich eine sehr rasche Entwickelung von Salpetersäure, wobei die Flüssigkeit aus einem sehr ruhigen Kochen in stürmisches Aufwallen übergeht, während dem sich eine große Menge festes Salz in der Retorte absetzt. Diese Erscheinung dauert indessen nur wenige Minuten und die schnelle Krystallisation des Salzes ist wahrscheinlich durch starke Wärmeentwickelung, so wie vielleicht durch direkte Gasausscheidung nach Art fester Körper unter andern Umständen bedingt. Dem hierbei sehr oft statt findenden Zersprengen der Retorte kann nur durch schwache Feuerung, wenn jener Zeitpunkt nahe ist, begegnet werden. Die ganz concentrirte Salpeters. enthält noch 14 pC. Wasser, ohne welches sie nicht

isolirt bestehen kann, dieses wird ihr bei der Ausscheidung von der Schwefelsäure dargereicht. Bei Entziehung dieses Wassers zerfällt sie in salpetrige Säure und Sauerstoffgas. Eine ähnliche Zerlegung erfolgt, wenn eine starke Hitze auf sie einwirkt. Wird Salpeter mit gerade so viel Schwefels. zersetzt, daß neutrales schwefels. Kali entsteht, so destillirt bei + 150 die Hälfte der Salpetersäure als Hydrat über; hierbei entstehen ebenfalls anfangs rothe Dämpfe, erzeugt durch Zersetzung organischer Stoffe oder des Kochsalzes, womit der Salpeter verunreiniget war; sie verschwinden jedoch bald, worauf dann die Salpeters. farblos übergeht. Jetzt ist der Rückstand in der Retorte ein Gemenge von saurem schwefels. Kali mit chemisch gebundenem Wasser, sammt dem 2ten noch unzersetzten Antheil Salpeter. Die überschüssige Säure des sauren schwefels. Kali wirkt nun erst bei einer höheren Temperatur zerlegend auf den Salpeter; es muß daher selbige bis über + 176 vermehrt werden; bei Eintritt dieser erhöhten Wärme erfüllt sich die Retorte mit rothen Dämpfen, indem nur ein Theil der sich jetzt ausscheidenden Salpeters. so viel Wasser vorfindet, um als Hydrat auftreten zu können, der andere Theil aber durch die starke Hitze die vorerwähnte Zerlegung in salpetrige Säure und Sauerstoffgas erfährt. Das Sauerstoffgas entweicht gasförmig, die salpetrige Säure aber verbindet sich mit der Salpetersäure, so daß das Destillat aus einem Gemenge der beiden Säuren besteht. Wird die zur Zersetzung des Salpeters angewandte Schwefelsäure vorher mit Wasser verdünnt, so findet der nemliche Erfolg statt, es geht nemlich zuerst die eine Hälfte der Salpetersäure sammt dem Wasser über, der 2te Antheil der Säure wird dann aber von dem entstandenen sauren schwefels. Kali unter den angegebenen Erscheinungen ausgetrieben. Das vorhandene, von der Salpeters. nicht chemisch gebundene Wasser, veranlaßt aber hier, daß die salpetrige S. theils in Salpeters. und Salpetergas zerfällt, theils aber die salpetrige Säure und das Sauerstoffgas wieder in der Vorlage zu Salpetersäure sich verbinden, so daß das Destillat keine salpetrige Säure enthält. Auch wenn Wasser in der Vorlage vorgeschlagen wird, erfolgt die Vereinigung der salpetrigen Säure mit dem Sauerstoffgas zur Salpetersäure.

Die aus Salpetersäure und salpetriger Säure bestehende Flüssigkeit führt den Namen gefärbte rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans). Ihre Bereitung ist folgende: In einer geräumigen, am beßten tubulirten Retorte wird 1 Theil gröblich zerstoßener Salpeter mit der Hälfte seines Gewichts Vitriolöl übergossen. Damit aber keine zu ungleiche Erhitzung in der Masse statt findet, muß man das Vitriolöl nur nach und nach hinzusetzen, auch nach jedesmaligem Eintragen desselben die Retorte umschütteln. Nur wenn der Salpeter vollkommen trocken ist, kann das Vitriolöl ohne Gefahr auf einmal eingegossen werden. Die Retorte wird in das Sandbad gesetzt, eine große tubulirte Vorlage mittelst eines Kitts aus weißem Thon und Leinölfirniß an dieselbe anlutirt, in den Tubulus der Vorlage aber eine Glasröhre angebracht, deren äußeres Ende in ein hohes Gefäß mit Wasser ausmündet, durch welches das Sauerstoffgas entwei-

chen kann, die mit verflüchtigte Säure aber von dem Wasser aufgenommen wird. Die Destillation geschieht anfänglich bei ganz gelindem Feuer, das aber nach und nach bis zum Glühen der Kapelle verstärkt und so lange in diesem Grade zu erhalten ist, bis keine Dämpfe mehr in die Vorlage übergehen. Zur schnelleren Verdichtung der Säure kann die Vorlage durch Umschlagen nasser Tücher oder durch Umgeben mit Schnee möglichst kalt gehalten werden. Der Apparat erfüllt sich zuletzt mit einem so starken blutrothen Dampf, daß er ganz undurchsichtig wird, auch mitunter blitzähnliche Erscheinungen darin wahrzunehmen sind. Das Wasser, in welches die Entbindungsröhre geht, erhält zuerst eine blaue, dann grüne, zuletzt eine gelbe Farbe. Fängt man das Destillat in einer gewöhnlichen, besonders nicht genugsam räumlichen Vorlage auf, und übereilt die Feuerung nur im geringsten, so erfolgt nicht nur leicht eine Läsion des Lutums, sondern, wenn dieses zu fest ist, nicht selten eine Zersprengung der Gefäße selbst. Dörffurt (Deutsch. Apothekerb. 2. Bd. S. 157) sah einmal eine solche gefährliche Zersprengung nach völliger Erkaltung der Gefäße, als er eben im Begriff war, die Verkittung zu lösen; die Retorte wurde hierbei mit äußerst heftigem Knall, mit dem größten Theil ihres Inhalts, hoch in die Feuermauer hinaufgeworfen, und daselbst wie eingekeilt gefunden. Die Säure wird nach dem völligen Erkalten der Gefäße in eine trockne mit eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche gegossen, wobei man sich aber vor dem Einathmen der Dämpfe zu hüten hat, da diese der Lunge höchst beschwerlich fallen. Sie besitzt eine gelbrothe Farbe, die ins Dunkelbraune übergeht. Ihr spec. Gew. ist 1,50—1,55. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampf angefüllt, an der Luft stößt sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Durch eine neue Destillation läßt sich die salpetrige Säure aus der rauchenden Säure abscheiden, wenn man sie in einer kleinen Retorte mit lose angefügter Vorlage schnell bis zum Kochen erhitzt und solches so lange unterhält, bis die Säure ihre Farbe verloren hat. In der Vorlage findet sich die dunkelbraunrothe, stark dampfende, noch mit etwas Salpetersäure verbundene salpetrige Säure, die bei strenger Kälte sich in 2 verschiedene Flüssigkeiten sondert, wovon die obere dunkelfarbiger als die untere erscheint. Als Mitscherlich (Poggend. Annal. XV. 618) die rauchende Salpetersäure in einer Retorte erhitzte, die mit einer auf — 10° abgekühlten Vorlage versehen war, so sammelten sich in dieser 2 nicht mit einander vermischbare Flüssigkeiten. Die leichtere davon war eigentliche salpetrige Säure, welche bei + 28° kochte und die 1,455 sp. G. hatte. Die schwerere dagegen war eine gesättigte Auflösung der vorhergehenden in Salpetersäure von 1,536 sp. G., welche bei der Destillation bei + 26 zu kochen anfing, indem die salpetrige Säure überdestillirte und zuletzt ihren Kochpunkt bis zu + 126 erhöhte, wobei die Säure in der Retorte farblos war. Hieraus folgt, daß die reine Salpetersäure nur eine gewisse Menge salpetrige Säure auflösen kann, kommt mehr hinzu, so schwimmt dieser Überschuß auf dem Übrigen. Die von der salpetrigen Säure befreite rauchende Salpetersäure stößt jetzt keine rothe Dämpfe mehr aus, sondern gibt bei der

Berührung der Luft einen weißlichen Rauch; sie ist möglichst concentrirte vollkommene Salpetersäure, die nur so viel Wasser enthält, als zu ihrem Bestehen erfordert wird. Die rauchende gelbrothe Salpetersäure verändert die Farbe bei Zusatz von Wasser; mit dem 4ten Theil ihres Gewichts Wasser vermischt, erhält sie olivengrüne Farbe, wobei sich dunkelrothe Dämpfe entwickeln; mehr Wasser verändert die Farbe ins Hellgrüne, noch weiter verdünnt wird sie blaugrün, bis zuletzt alle Farbe verschwindet und sie ganz in gewöhnliche, aber verdünnte Salpeters. umgeändert ist. Die in der rauchenden Salpeters. befindliche salpetrige Säure kann sich, ohne zersetzt zu werden, nicht mit dem Wasser mischen; kommt sie mit demselben in Berührung, so zerfällt sie in Salpetergas (eine noch niedrigere Oxydationsstufe als die salpetrige Säure) und Salpetersäure, indem ein Theil der salpetrigen Säure Sauerstoff an den andern Theil derselben abtritt, wodurch dieser in Salpetersäure verwandelt wird, während derjenige Antheil der salpetrigen Säure selbst, welcher diesen Sauerstoff verloren hat, als Salpetergas entweicht. Die verschiedenen Farben, welche die rauchende Salpeters. bei der Verdünnung mit Wasser annimmt, rühren demnach von dem verschiedenen Verhältnisse her, in welchem beide Säuren, die salpetrige und Salpetersäure, zu einander stehen. Die salpetrige Säure kann daher nur mit der concentrirten Salpetersäure verbunden bleiben, nicht aber mit einer solchen, die mit Wasser verdünnt wurde. Da jedoch die bis zur Farblosigkeit verdünnte rauchende Säure noch den eigenthümlichen Geruch der salpetrigen Säure, jedoch nur im geringen Grade beibehalten hat, so muß sie noch einen kleinen Theil derselben im unveränderten Zustande beigemengt enthalten, und denselben eigenthümlichen Geruch besitzt auch die im Handel unter dem Namen Scheidewasser vorkommende Salpetersäure.

Zum pharmaceutischen Gebrauch hat man die concentrirte Salpetersäure nur höchst selten nöthig; eine Säure von 1,195—1,205 sp. G. besitzt zu den meisten pharmac. Arbeiten eine hinlängliche Stärke. Eine solche läßt sich durch Verdünnen der concentrirten Säure mit Wasser bis zu diesem spec. Gewicht darstellen, oder nach Vorschrift der Pr. Pharm. auf die Weise, daß man ein Gemenge von 8 Th. Salpeter, 4½ Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser aus einer Retorte in eine Vorlage, welche 4 Th. dest. Wasser enthält, bis zur Trockne destillirt. Findet sich das Destillat mit Salzsäure verunreiniget, so läßt sich solche durch Silberauflösung entfernen, von welcher man tropfenweise so viel zusetzt, bis kein weißer Niederschlag mehr darin entsteht. Hat sich derselbe völlig zu Boden gesetzt, so gießt man die Säure von demselben hell ab und zieht sie nochmals aus einer Retorte bis fast zur Trockne über. Enthält die Salpeters. auch Schwefelsäure, so muß letztere vor der Fällung mit Silberauflösung durch Chlorbariumauflösung entfernt werden. Auf eine andere minder kostspielige Weise läßt sich die Salzsäure aus der Salpetersäure trennen, wenn man die letztere aus einer Retorte so lange destillirt, bis einige am Retortenhalse hängende Tropfen der Säure, die in eine sehr verdünnte Silberauflösung fallen, keine Trübung mehr darin hervorbringen. Die in der Retorte rückständige Säure enthält jetzt keine Salzsäure mehr, sollte ihr aber noch etwas

Schwefelsäure beigemengt seyn, so kann diese durch Abziehen der Salpeters. über etwas ganz chemisch reinen Salpeter bis fast zur Trockne abgeschieden werden.

Die Salpetersäure wird zum technischen Gebrauch sehr häufig im Großen dargestellt; sie führt dann den Namen Scheidewasser, welches aber von sehr verschiedener Stärke vorkommt. Die Laboranten destilliren die Säure aus großen eisernen Retorten, die vorher inwendig mit einer dicken Kruste von Eisenoxyd überzogen werden (welches mit Hülfe der Salpetersäure geschieht), damit sie dann gegen die fernere Einwirkung der Säure gesichert bleiben. Die Zersetzung des Salpeters geschah früher durch calcinirten Eisenvitriol oder Thon, und zur Verdichtung der sauren Dämpfe wurde in der Vorlage Wasser vorgeschlagen. Jetzt, wo die Schwefels. wohlfeil ist, bedienen sich die Laboranten dieser statt des Vitriols. Auch ohne Destillation läßt sich eine zu mehreren Absichten brauchbare Salpetersäure darstellen, dadurch, daß man in einem steinzeugenen Gefäß 4 Th. Vitriolöl mit 4 Theilen Wasser verdünnt und in der noch heißen Mischung 4½ Th. gereinigten Salpeter durch Umrühren mit einem buchenen Spatel möglichst schnell auflöst, das Gefäß mit einer Glasscheibe bedeckt und einige Tage ruhig hinstellt. Es scheidet sich dann saures schwefelsaures Kali aus, von welchem nur die Säure abgegossen werden darf.

Die reine concentrirte Salpetersäure ist wasserhell, stößt weiße eigenthümlich riechende Dämpfe aus, hat einen sehr sauren ätzenden Geschmack, färbt die blauen Pflanzenfarben roth, die Haut aber, so wie andere organische Stoffe, gelb und zerstört sie zuletzt ganz. Ist die Säure noch etwas gelb gefärbt, so verliert sie die Farbe durch kurzes Ausstellen an die Luft. Wird sie langsam destillirt, so geht anfangs eine Portion Säure von größerem sp. Gewicht über, während der in der Retorte verbleibende Theil specifisch leichter geworden ist. Setzt man die weiße concentr. Salpetersäure in einem Glase den Sonnenstrahlen aus, so entbindet sich daraus Sauerstoffgas, sie nimmt eine gelbrothe Farbe an und giebt beim Erhitzen salpetrigsaure Dämpfe. Nach Entfernung der salpetrigen Säure erscheint sie wieder weiß, färbt sich jedoch abermals bei neuer Einwirkung des Sonnenlichts, so daß auf diese Art endlich alle Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt wird. Die Salpetersäure besteht aus 1 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff; sie ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, hält aber ihren Sauerstoff nicht fest gebunden, sondern tritt an andere brennbare Körper leicht 2 oder 3 At. Sauerstoff ab, sich dadurch in salpetrige Säure oder Salpetergas — beide niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs — verwandelnd. Organische Stoffe werden von der concentrirten Salpetersäure fast ganz in Kohlensäure und Wasser zersetzt, mehrere erhitzen sich dabei bis zur Entzündung z. B. diejenigen ätherischen Öle, die im Wasser zu Boden sinken, die an der Luft austrocknenden fetten Öle, so wie die aus schweren Hölzern destillirten brenzlichen Öle. Die leichten ätherischen Öle werden nur dann von der Salpetersäure entzündet, wenn ihnen vorher Vitriolöl zugesetzt wird, welches sie mehr verdickt. Setzt man einem Gemenge aus 1 Loth Terpentinöl und ¼ Loth Vitriolöl an

einem Ort, wo Luftzug statt findet, 1 Loth rauchende Salpetersäure zu, so erfolgt ein starkes Aufwallen und die Mischung bricht in Flamme aus. Eine glühende Kohle brennt in conc. Salpeters. mit vieler Heftigkeit unter Entwickelung rother Dämpfe fort. Die mäßig verdünnte Salpetersäure wirkt minder heftig auf die organischen Stoffe ein, die meisten derselben verwandelt sie, Sauerstoff an dieselben abgebend und dadurch ihre Elemente zu neuen Stoffen vereinigend, in Sauerkleesäure, Äpfelsäure, Kohlensäure und andere Stoffe mehr; bisweilen wird auch dabei eine Art Fett und Blausäure gebildet. Den Kampher löst die conc. Salpeters. ganz ruhig ohne Erhitzung zu einem öläh-nlichen Wesen auf, das selbst in der Kälte flüssig bleibt, sich aber durch Schütteln mit Wasser zersetzt, wobei der Kampher sich unverändert obenaufschwimmend abscheidet. Mit mehreren organischen Substanzen bringt die Salpetersäure eine rothe Farbe hervor, wie Rouchas (Journ. d. Ph. 1831 März. S. 117 und daraus im Central Blatt 1831 S. 250) gezeigt hat. Wenn man 5 Th. käufliche Salpetersäure mit 1 Th. Alkohol von 38° B zum Sieden erhitzt, dann das Gemisch sofort vom Feuer entfernt und mit reinem oder kohlens. Alkali sättigt, wenn die Reaction gänzlich beendigt ist, so entwickelt sich in der Flüssigkeit eine sehr schöne rothe Farbe. Die Prüfung der Flüssigkeit in verschiedenen Zeitpunkten zeigt, daß die Farbe um so intensiver ausfällt, je näher die Reaktion ihrem Ende ist. Zucker, Stärkmehl ꝛc. geben unter gleichen Umständen, als der Alkohol, ganz dieselben Resultate. Auch ohne Mitwirkung der Hitze kann man diese Farbe erzeugen, wenn man sehr conc. Salpeters. (von 45° bis 48° B) auf Alkohol tropfenweise gießt. Die Mischung geräth von selbst ins Sieden, wenn die Säure ohngefähr $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des Alkohols beträgt, und Alkali entwickelt nach beendigter Reaktion wie vorhin die rothe Farbe. Diese entwickelt sich auch dann, wenn man in ein Probirglas gepulverten weißen Zucker, dann einige Stücke Ätzkali thut und nun käufliche Salpetersäure darauf gießt, ohne daß hier Entbindung von röthlichen Dämpfen statt findet. Auf manche organische Stoffe, z. B. Benzoesäure, Bernsteins., Harnstoff ꝛc. äußert jedoch die Salpeters. keine Einwirkung, die dagegen durch salpetrige Säure unter Entbindung von Stickgas und Kohlensäure leicht eine Zersetzung erleiden. Der Schwefel wird sowohl durch concentrirte, als durch verdünnte Salpetersäure, durch erstere rasch, durch letztere langsam, in Schwefelsäure verwandelt. Phosphor wird durch die concentrirte Säure entzündet und verbrennt zur Phosphorsäure; die verdünnte Säure verwandelt ihn aber nur mit Beihülfe der Wärme in phosphorige Säure. Zinn, Silber, Blei wird selbst von der kochenden conc. Salpetersäure nicht verändert oder angegriffen, so wie sie auch von Eisenfeile kaum Spuren derselben aufnimmt, was darin seinen Grund hat, daß die Salze dieser Metalle in der concentr. Säure unauflöslich sind. Da dies auch mit der salpetersauren Kalk- und Baryterde der Fall ist, so hat die Säure auch nicht die geringste Einwirkung auf weißen Marmor oder kohlensauren Baryt. Kohlensaures geschmolzenes Natrum, in Stücken in die Säure geworfen, bleibt darin unangegriffen liegen, dagegen kohlensaures Kali schnell von der Säure zersetzt wird, weil ge-

schmolzener Salpeter sich in derselben auflöst, das salpetersaure Natrum aber nicht. Verdünnt man aber die Salpetersäure mit Alkohol, so hört ihre Wirkung auf das kohlensaure Kali auf, weil die Auflösung des Salpeters in Salpetersäure durch Alkohol gefällt wird. Kupfer, Zink, Quecksilber, Wismuth werden dagegen von der conc. Salpeters. lebhaft angegriffen; die Wirkung ist jedoch heftiger, wenn man etwas Wasser zusetzt, zuweilen entzünden sich hiebei die Metalle selbst. Die mit Alkohol verdünnte Säure ist aber auf das Quecksilber ohne alle Wirkung und übt auch nur noch geringe Auflösungskraft auf Kupfer, Zink, Wismuth aus, was wiederum mit den Auflöslichkeitsverhältnissen der resp. salpeters. Salze dieser Metalle in reiner oder mit Alkohol vermischter Salpetersäure zusammenhängt. Die minder concentr. Salpeters. von 1,205 oxydirt indessen die meisten Metalle, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils aber nur in der Siedhitze. Die Säure tritt hierbei 3 At. Sauerstoff an das Metall ab, verwandelt sich in Salpetergas, und der unzersetzt bleibende Theil der Säure vereinigt sich dann meistens mit dem entstandenen Metalloxyde. Gewöhnlich wird von 4 Theilen Salpetersäure 1 Th. zerlegt, die 3 andern Antheile verbinden sich dann mit der gebildeten Basis zu einem neutralen Salze. Zuweilen geht die Desoxydation der Salpetersäure noch weiter, so daß sich oxydirtes Stickgas (aus gleichen Atomen Stickstoff und Sauerstoff bestehend) entwickelt, ja in seltenen Fällen wird ihr der Sauerstoff gänzlich entzogen, so daß der Stickstoff rein als Gas auftritt. Ist die Salpetersäure zu sehr verdünnt, so erfolgt die Oxydation der Metalle darin nur schwach oder gar nicht mehr; wie viel Wasser aber genug sei, sie zu hindern, das hängt von dem Grade der Anziehung des Metalles, das die Zerlegung bewirkt, zum Sauerstoffe ab. Eine Salpetersäure, die z. B. genug gewässert ist, um nicht mehr durch Quecksilber zerlegt zu werden, wird doch noch durch Kupfer zerlegt. Bei gewissen Metallen, die auch das Wasser zerlegen, erfolgt, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist, zugleich Zersetzung desselben, wo der freiwerdende Wasserstoff sich dann mit dem Stickstoff der Salpeters. (von welcher in diesem Fall ein kleiner Theil ganz desoxydirt wird) zu Ammoniak verbindet, so daß gleichzeitig salpetersaures Ammoniak sich neben dem salpeters. Metallsalz erzeugt. Geschieht die Auflösung der Metalle in Salpetersäure bei Zutritt der Luft in offenen Gefäßen, so entstehen so lange rothe Dämpfe über der Säure, als sich noch Salpetergas entbindet, indem sich dasselbe durch den Sauerstoff der Luft in salpetrigsauren Dunst verwandelt. Die Salpetersäure bleibt in der strengsten Kälte tropfbarflüssig, indessen scheint es doch nach Bernhard (dessen chemische Versuche Leipzig 1765), daß sie auch unter gewissen noch nicht hinreichend erkannten Umständen, in fester Gestalt erscheinen könne. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bildet sie eigenthümliche Salze, die Salpeter im Allgemeinen. Diese werden erhalten, wenn stickstoffhaltige organische Körper mit einer stärkern salzfähigen Basis gemengt der Luft ausgesetzt sind, oder durch unmittelbare Verbindung der Salpeters. mit der Basis selbst. Die neutralen salpetersauren Salze sind in Wasser auflöslich, mit Ausnahme einiger neutralen Metallsalze, die mit Was-

ser in ein auflösliches saures und in ein unauflösliches basisches Salz zerfallen. Der Geschmack der salpeters. Salze ist, mit Ausnahme der Metallsalpeter, kühlend salzig. Vitriolöl entwickelt aus ihnen salpetersaure Dämpfe. In der Glühhitze werden alle salpeters. Salze zerlegt, doch betrifft diese Zersetzung eigentlich nur ihre Säure. Diejenigen salpetersauren Salze mit einer feuerbeständigen Basis, welche die Salpetersäure am festesten gebunden enthalten, geben in der Hitze anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas und verwandeln sich dadurch in salpetrigsaure Salze; bei längerer Einwirkung der Glühhitze zersetzen sich auch diese, das sich jetzt entbindende Gas ist dann ein Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickgas, bis endlich die Basis rein zurückbleibt. Bei dem Kali- und Natrumsalpeter werden, wegen des freiwerdenden Alkalis, ehe noch die Zersetzung derselben vollkommen erfolgt ist, die Gefäße so stark angegriffen, daß es kaum möglich wird, den Proceß so lange fortzusetzen, bis die Basen rein zurückbleiben; selbst Gefäße von Platin leiden dabei durch die Säure. Andere salpetersaure Salze, welche die Salpeters. minder fest halten, geben, wie der Bleisalpeter, Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Der Alaunsalpeter läßt zugleich mit dem Wasser die Salpetersäure unzersetzt fahren. Das salpetersaure Ammoniak zersetzt sich in der Hitze vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die salpetersauren Metallsalze der unedlen Metalle lassen das Oxyd im Rückstand, die der edlen Metalle das reduzirte Metall. Alle Salpeterarten werden schon in viel geringerer Glühhitze, als zu jener Zersetzung erfordert wird, zersetzt, wenn sie mit brennbaren Körpern in Berührung kommen; diese Zersetzung, welche unter lebhafter Feuererscheinung und mit einer Explosion (Zischen, Platzen, Knall) erfolgt, wird das Verpuffen genannt. Der brennbare Körper zieht den Sauerstoff der Salpetersäure ganz an, und wird dadurch oxydirt; der Wasserstoff (in der organischen Substanz) wird dadurch zu Wasser, der Kohlenstoff (in derselben, auch in Kohle ꝛc.) zu Kohlensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure ꝛc. Der freiwerdende Stickstoff (der Säure) entbindet sich als Gas und da die Entwickelung desselben mit den gewöhnlich aus den brennbaren Körpern gleichzeitig erzeugten gas- oder dampfförmigen Producten äußerst schnell erfolgt, so entstehen dadurch, besonders bei etwas beträchtlichen Quantitäten, die bekannten Wirkungen dieser und ähnlicher Verpuffungen, Stoß, Zersprengung, Knall ꝛc. Es ist zur Verpuffung schon hinreichend, daß nur einer der Stoffe, das salpetersaure Salz oder der brennbare Stoff, schwach glühend sey; man kann z. B. kalte Kohlen auf glühend fließenden Salpeter oder Salpeter auf glühende Kohlen werfen. Verpufft gewöhnlicher Salpeter mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz, so bleibt das Kali des ersteren mit Kohlensäure verbunden zurück; verpufft er dagegen mit einem unedlen Metall, so besteht der Rückstand aus Ätzkali mit dem Oxyd des angewandten Metalls vermengt.

Im Allgemeinen fehlen für die Salpetersäure ähnliche empfindliche Reagentien, wie sie für die meisten übrigen Säuren vorhanden sind. Liebig (Jahrb. d. Ch. ꝛc. XIX 237) hat eine Prüfungsmethode angegeben, die sehr empfindlich ist; sie besteht darin, daß man das zu prüfende Salz, im Fall es

nicht schon aufgelöst ist, auflöst, einige Tropfen einer Auflösung des Indigs in Vitriolöl hinzufügt, so daß die Flüssigkeit blau gefärbt wird, dann noch einige Tropfen Schwefelsäure hineingießt und nun das Gemenge bis zum Kochen erhitzt; die Farbe des Indigs wird durch die Salpetersäure sogleich zerstört und die Flüssigkeit erscheint gelb. $\frac{1}{200}$ freier oder an Basen gebundene Salpetersäure läßt sich auf diese Weise entdecken, und setzt man zugleich noch Kochsalz zu, so wird $\frac{1}{300}$ Salpetersäure noch angezeigt. Salzsäure allein ist beim Sieden ohne alle Einwirkung auf den Indigo, wenn keine Salpetersäure zugleich vorhanden war. Ein anderes Reagens auf Salpetersäure ist das Blattgold. Dieses wird mit einem Zusatze von Salzsäure in die zu prüfende Flüssigkeit, oder in die Auflösung des Salzes, welches durch etwas Schwefels. zersetzt wird, gebracht; ein um das Gold entstehender weißlicher Rand zeigt an, daß es durch das entstandene Königswasser angegriffen worden. Das aus der Goldauflösung durch Eisenvitriol gefällte fein zertheilte Goldpulver kann aber zu diesem Zweck nicht angewendet werden, da nach Proust (Gehlens Jour. d. Ch. u. Ph. 1 B. S. 484) dasselbe schon von Salzsäure allein beim Sieden damit merklich aufgelöst wird.

Die reine Salpetersäure darf in ihrem mit 6 bis 8 Theilen destillirtem Wasser verdünnten Zustande weder von Silberauflösung noch Barytsalpeterlösung getrübt oder gefällt werden. Setzt man aber diese Reagentien zu der concentrirten Salpetersäure, ohne sie vorher mit Wasser verdünnt zu haben, so entzieht die Salpeters. den Salzauflösungen das Wasser, so daß sich Baryt- oder Silbersalpeter als Präcipitate ausscheiden, die man leicht für Barytsulfat oder Hornsilber halten könnte, obgleich dies leicht entdeckt werden kann, da sowohl der Baryt- als Silbersalpeter auf zugesetztes Wasser wieder verschwinden, schwefelsaurer Baryt oder Hornsilber dagegen auch von großen Mengen Wasser nicht aufgelöst werden. Wegen der jetzt so häufig vorkommenden Verunreinigung der Schwefelsäure mit Arsenik, ist auch jede Salpetersäure auf diese Beimischung zu prüfen, bevor sie zum pharmaceutischen Gebrauch verwendet werden darf. Diese Prüfung ist am besten auf die Weise zu veranstalten, daß man, wie Dulk bei Prüfung der Schwefels. auf Arsenik angibt, ohngefähr 1 Unze Salpeters. mit kohlens. Kali übersättigt, die neutrale Auflösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure ansäuert, und nun Schwefelwasserstoffgas hindurchströmen läßt. Bei vorhandenem Arsenik entsteht sogleich die bekannte gelbe Färbung und Präcipitation von Schwefelarsenik.

Der Stickstoff, das Radikal der Salpetersäure, geht mit dem Sauerstoff noch mehrere Verbindungen ein, die jedoch sämmtlich weniger Sauerstoff enthalten, als die Salpetersäure. So entsteht aus der Verbindung von 1 At. Stickstoff mit 3 At. Sauerstoff die salpetrige Säure; aus 1 At. Stickstoff mit 2 At. Sauerstoff das Salpetergas; aus 1 At. Stickstoff mit 1 At. Sauerstoff das oxydirte Stickgas.

Die salpetrige Säure (Acidum nitrosum) macht, wie schon oben erwähnt wurde, einen Bestandtheil der gelbroth gefärbten rauchenden Salpetersäure aus. Sie bildet sich beim Zusammenkommen des Salpeter-

gases mit Sauerstoffgas als ein gelbrother Dampf und wird rein erhalten, wenn man 4 Maas Salpetergas und 1 Maas Sauerstoffgas aus abgesonderten Behältern zugleich durch eine Röhre streichen läßt, deren anderes Ende in eine mit einer Frostmischung abgekühlte kleine Retorte geht, in welcher sich die Säure verdichten kann. Es entbindet sich auch salpetrige Säure, wenn gut getrockneter Bleisalpeter in einer Destillirgeräthschaft so lange erhitzt wird, als etwas übergeht; es entweicht dann Sauerstoffgas und in der kalt erhaltenen Retorte findet sich die salpetrige Säure. Diese Säure besitzt eine außerordentliche Flüchtigkeit, hat einen sehr sauren Geschmack, ist bei —16° R. ganz farblos, erhält aber bei Zunahme der Temperatur eine gelbe oder braungelbe Farbe, die immer dunkler wird, je mehr sich die Temperatur der Siedhitze der Säure nähert, bei welchem sie dann ganz roth aussieht; dagegen sie bei 0 R. nur blaßgelb oder auch grünlich erscheint. Steht sie mit der Luft in Berührung, so stößt sie fortwährend dunkelrothe Dämpfe aus; ihr Siedpunct ist bei 22° R. Mit Wasser kann die salpetrige Säure nicht bestehen, sie erleidet davon die schon oben bei der gefärbten rauchenden Salpetersäure angegebene Zersetzung. In dem salpetrigsauren Dampf brennt ein angezündetes Licht mit beträchtlichem Glanze fort, brennender Schwefel erlischt darin augenblicklich, aber brennender Phosphor, so wie glühende Kohlen, fahren fort lebhaft in diesem Dampf zu brennen. Viele Metalle werden durch die salpetrige Säure oxydirt, manche sogar leichter als durch Salpetersäure. Mit den Basen kann sie sich nicht direkt verbinden, da sie durch das Wasser eine Zersetzung erfährt; die salpetrigsauren Salze werden aber dargestellt durch so lange anhaltendes gelindes Glühen der salpetersauren Salze, bis sich salpetrige Säure als Dunst bemerken läßt.

Salpetergas (Stickstoffoxydgas) erzeugt sich aus Salpetersäure, wenn diese mit Metallen oder organischen Substanzen in Berührung kommt; sie gibt an diese Stoffe 3 At. Sauerstoff ab, und verwandelt sich dadurch in genanntes Gas, in welchem Stickstoff nur noch mit 2 At. Sauerstoff verbunden ist. Da bei der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen sich jederzeit mit dem Salpetergas auch kohlensaures Gas entbindet, so wird es nur dann rein erhalten, wenn man ein Metall, z. B. Kupfer, Quecksilber ꝛc. in Salpetersäure auflöst. Da es keiner Erwärmung bedarf, so kann man sich zur Darstellung desselben einer gewöhnlichen Entbindungsflasche bedienen. Das zweckmäßigste Verhältniß der Materialien ist ½ Unze in Stücken zerschnittenes Kupferblech, 1 Unze rauchende Säure, 1½ Unzen Wasser; man fängt das Gas über Quecksilber oder kaltem Wasser auf. Bei der ersten Entbindung des Gases entstehen in der Flasche gelbrothe Dämpfe von salpetriger Säure, indem der im Gefäß enthaltenen Luft durch das Salpetergas ihr Sauerstoff entzogen wird, daher das Gas erst nach Entweichung der gefärbten Dämpfe aufzusammeln ist. Ist die Salpetersäure sehr concentrirt, so geht die Desoxydation derselben oft noch weiter, selbst bis zur Entstehung von Stickgas, welches dann dem Salpetergas beigemengt bleibt. Das Stickgas bleibt zurück, wenn man das Salpetergas mit einer Auflösung des

Eisenvitriols schüttelt, von welcher es schnell verschluckt wird. Das Salpetergas ist ungefärbt, durchsichtig, mischt sich mit Wasser nur langsam und in kleiner Quantität und röthet das Lakmus nicht. Es trübt weder das Kalkwasser, noch ist es brennbar, und unterscheidet sich von allen Gasarten darin, daß, sobald es mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammen kommt, rothe Dämpfe salpetriger Säure entstehen. Als jedoch Lampadius (J. f. pract. Ch. IV. 391) in einem mit bis + 42° R. warmen W. gesperrten Glaskolben 2 Maas Sauerstoffgas mit 1 Maas Salpetergas zusammenbrachte, so daß letzteres ziemlich schnell zu dem Sauerstoffgas gelassen wurde, erzeugten sich nicht salpetrigsaure Dämpfe, sondern beide Gase traten mit schwacher Explosion sogleich zu Salpetersäure zusammen. Eben weil es seine Natur sogleich in Berührung mit gemeiner Luft verändert, läßt sich nicht ausmitteln, ob es Geruch oder Geschmack besitze, oder zum Einathmen tauglich sey. Salpetersäure verschluckt das Salpetergas in großer Menge und verwandelt sich in rauchende gefärbte Säure um, dadurch, daß sie dem eingesaugten Gas Sauerstoff abtritt. Auch die fetten und ätherischen Öle absorbiren dasselbe und erhalten dadurch eine größere Consistenz. Das Salpetergas ist fähig, das Verbrennen mehrerer brennbaren Körper zu unterhalten, so brennt angezündeter Phosphor darin mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas, die Kohle weit lebhafter als in der atmosphärischen Luft, desgleichen entzündet sich auch der Pyrophor darin und brennt mit einer schönen hellen Flamme. Ein Gemenge aus Salpetergas und Wasserstoffgas detonirt durch den elektrischen Funken nicht, wohl aber durch Glühhitze. Mehrere Metalle zersetzen dasselbe z. B. Eisen, Arsenik, Zink, Kalium ꝛc. mit Beihülfe der Wärme; die Metalle werden oxydirt und das Salpetergas läßt dabei die Hälfte seines Volumens Stickgas zurück. Die Auflösungen der Schwefellebern, schwefligsaure Salze, angefeuchtete Eisenspäne, Zinnoxydul zersetzen das Salpetergas zwar auch, entziehen ihm aber den Sauerstoff nicht ganz, sondern verwandeln es nur in Stickstofforydul. Das Licht hat keine Einwirkung auf das Salpetergas; durch Glühhitze wird es aber in salpetrige Säure und Stickgas, so wie durch fortgesetztes Electrisiren über Wasser in Salpetersäure und $\frac{1}{4}$ Raumtheil Stickgas zersetzt. Verbindungen des Stickoxydgases mit Basen sind nicht bekannt; bleibt es jedoch lange Zeit hindurch mit einer Auflösung von Ätzalkalien in Berührung, so ändert es sich in oxydirtes Stickgas und salpetrige Säure um, welche letztere sich mit dem Alkali verbindet.

Stickstofforydul. Oxydirtes Stickgas. Dephlogistisirtes Salpetergas.

Das oxydirte Stickgas ist diejenige Oxydationsstufe des Stickstoffs, in der die geringste Menge Sauerstoff enthalten ist. Das Salpetergas verwandelt sich in dieses Gas durch unvollkommene Desoxydation, mittelst Zinnchlorür, Schwefelwasserstoffgas, angefeuchteter Schwefelleber, angefeuchteter Eisenfeile, trocknen schwefligsauren Kalis; indem man nemlich diese Stoffe eine

Zeitlang in dem Gas stehen läßt, entziehen dieselben dem Salpetergas 1 At. Sauerstoff, und das übrige Gas ist das oxydirte Stickgas. Es kann aber dieses Gas auch auf andere Weise entstehen: durch Auflösung des Eisens oder Zinks in sehr verdünnter Salpetersäure; durch langsame Einwirkung der Salpeters. auf Alkohol, dann auch, wenn Salpetergas mit Phosphorwasserstoffgas zusammen kommt; es wird aber in allen diesen Fällen nie ganz rein erhalten. Am reinsten und leichtesten ist aber das oxydirte Stickgas durch Zersetzung des krystallisirten flammenden Salpeters (salpeters. Ammoniaks) darzustellen. Das Salz wird in eine gläserne Retorte geschüttet, und die Flamme einer Argand'schen Lampe ist hinreichend, die Entwickelung des Gases zu bewirken. Das Gas kann über Wasser aufgefangen werden; da es aber von dieser Flüssigkeit absorbirt wird, so muß man sich zu genaueren Versuchen des Quecksilberapparats bedienen. Der flammende Salpeter schmilzt zuerst und kommt dann ins Kochen, wobei sich dieses Gas in großer Menge entbindet. Bei zu schneller Erhitzung sublimirt sich ein Theil des Salzes, und es erfolgt leicht eine Verpuffung. Bei einer Temperatur von + 136 bis 218 R. erfolgt die Entwickelung des Gases am reichlichsten. Ist der flammende Salpeter mit Salmiak verunreinigt, so entbindet sich auch Chlor, welches durch Schütteln mit Kalkwasser entfernt werden muß. Die Bildung des oxydirten Salpetergases aus dem flammenden Salpeter erfolgt auf die Weise, daß sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser verbindet, wobei gerade noch so viel Sauerstoff übrig bleibt, daß sowohl der Stickstoff der Salpetersäure, als auch jener des Ammoniaks sich in oxydirtes Stickgas verwandeln kann.

Dieses äußerst merkwürdige Gas ist gleich der atmosphärischen Luft farblos, von spec. Gew. 1,521 und wird weder durch atmosphärische Luft noch durch Salpetergas verändert. Es hat einen süßlichen Geschmack, einen schwachen, jedoch angenehmen Geruch, welchen es auch dem Wasser mittheilt, von dem es in ziemlich bedeutender Menge verschluckt wird. Durch starken Druck, so wie durch starke Erkältung verdichtet es sich zu einer sehr dünnflüssigen Flüssigkeit. Es ist nicht brennbar, dafür aber fähig, das Verbrennen anderer Körper zu unterhalten; ja in Bezug auf die meisten brennbaren Substanzen steht es in dieser Eigenschaft dem reinen Sauerstoffgas nahe. Ein glimmender Span entzündet sich darin, und ein brennendes Licht fährt darin fort mit glänzender Flamme zu brennen. Phosphor und Schwefel können darin geschmolzen und sublimirt, ja mit einem glühenden Körper berührt werden, ohne sich zu entzünden; bringt man aber angezündeten Phosphor oder lebhaft brennenden Schwefel in dasselbe, so erfolgt die Verbrennung beider fast wie in Sauerstoffgas. Schwach brennender Schwefel verlischt in diesem Gas; ein Schwefelhölzchen brennt fort. Kohle und Eisen verhalten sich darin, wie in Sauerstoffgas. Mit Wasserstoffgas gemengt, bildet es Knallluft. Die meisten brennbaren Substanzen erfordern, um in dem oxydirten Stickgas zu verbrennen, einen höheren Grad von Hitze, als in dem Sauerstoffgas oder in der atmosphär. Luft. Es läßt sich eine kurze Zeit einathmen, ist aber nicht

geschickt, das Leben zu unterhalten. Es bewirkt beim Einathmen einen angenehmen, oft bis zur größten Fröhlichkeit übergehenden Rausch; die Phantasie wird sehr lebhaft, angenehme Bilder hervorrufend, und alle Muskeln werden mit einem angenehmen Kitzel durchdrungen. Wenn das Einathmen dieses Gases zur gehörigen Zeit unterbrochen wird, so verschwindet der Rausch bald, ohne wie jener von geistigen Getränken, unangenehme Folgen zu hinterlassen; dauert aber das Einathmen über 5 Minuten, dann erfolgen Krämpfe, Bewußtlosigkeit u. dgl. Zuweilen hat das Einathmen dieses Gases sogleich Krämpfe und andere unangenehme Zufälle hervorgebracht, was aber höchst wahrscheinlich von fremden Beimischungen, Chlor u. s. w. herrührt. Das oxydirte Stickgas geht mit den Alkalien eine Verbindung ein, jedoch nicht unmittelbar, sondern diese Verbindungen entstehen nur dann, wenn eine Auflösung von einem schwefligsauren und reinen Alkali der längeren Einwirkung von Salpetergas ausgesetzt bleibt. Die Auflösung enthält dann neben schwefelsaurem Kali auch eine Verbindung des oxydirten Stickgases mit Alkali, welche letztere unregelmäßig krystallisirt und von allen Säuren zersetzt wird. Mengt man 1 Th. dieses Gases mit 1 Th. Wasserstoffgas, dem Volumen nach und läßt durch dieses Gemenge den electrischen Funken durchgehen, so bildet sich Wasser und 1 Theil Stickgas, dem Volumen nach, bleibt zurück.

Ammoniacum nitricum. Nitras ammoniacus. Nitrum flammans. Salpetersaures Ammoniak. Flammender Salpeter.

Der flammende Salpeter läßt sich durch Sättigung einer sehr verdünnten Salpetersäure mit kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak und behutsames Verdunsten der erhaltenen neutralen Flüssigkeit, in Krystallen darstellen. Eine concentrirte Salpetersäure darf zur Sättigung des Ammoniaks nicht angewendet werden, da letzteres um so schneller und vollkommener zersetzt wird, je stärker die Säure ist. Am zweckmäßigsten wird es bereitet, wenn man Ammoniakgas in verdünnte Salpeters. leitet (Buchn. Rep. XXXIX. S. 352). Das Salz bildet nadelförmige Krystalle, hat einen bittern, scharfen, unangenehmen Geschmack und löst sich leicht in Wasser unter Kälteerzeugung auf. In geringer Hitze zergeht es in seinem Krystallwasser, erstarrt aber beim Abkühlen wieder zu einer weißen Masse. An der Luft wird es bald feucht. Bei + 200 R. zerfällt es ganz in oxydirtes Stickgas und Wasser, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Steigt jedoch die Hitze schnell über den genannten Grad, so bildet sich auch salpetrigsaurer Dampf, salpetrigsaures Ammoniak und Stickgas. Bei einer noch höheren Temperatur, oder wenn man es in einen glühenden Tiegel wirft, entsteht eine schwache Verpuffung; es verbrennt mit einem gelblichen Lichte unter Entwickelung von Wasserdampf, salpetriger Säure und Stickgas; von dieser Eigenschaft sich in der Hitze selbst

zu entzünden, hat es den Namen flammender Salpeter erhalten. Auf glühenden Kohlen erfolgt die Verpuffung des Salzes mit größerer Heftigkeit. Es besteht aus 1 At. Salpetersäure, 1 At. Wasser, 1 At. Ammoniak. Das wasserleere Salz sublimirt sich zum Theil unzersetzt.

Kali nitricum. Nitras kalicus. Nitrum. Salpetersaures Kali. Salpeter.

Der Salpeter findet sich fertig gebildet an verschiedenen Orten unseres Erdbodens auf der Oberfläche desselben; z. B. in Ostindien, wo man ihn nur zusammen zu kehren braucht, so wie er auch in besondern Gruben und in den Kalkschichten einiger Berge Deutschlands und Italiens gefunden worden ist. In verschiedenen Brunnenwassern hat sich ebenfalls Salpeter gezeigt, selbst der Urin mancher Thiere enthält denselben. So enthalten auch mehrere Pflanzensäfte, z. B. die des Tabacks, Boretsch, Erdrauch rc. Salpeter aufgelöst. Der meiste Salpeter wird aber künstlich erzeugt, oder die Natur vielmehr veranlaßt, es zu thun, wie dieses in den sogenannten Salpeterplantagen der Fall ist. Es werden hierzu aus allerlei vegetabilischen, vorzüglich aber aus stickstoffhaltigen thierischen Substanzen mit Zusatz alkalischer Stoffe (vorzüglich Kalkerde) Haufen gebildet und diese öfters mit Harn, Mistjauche oder Wasser begossen. Bei der in diesen Haufen stattfindenden freiwilligen Zersetzung (Fäulniß) der organischen Substanzen erfolgt unter dem Zutritt der Luft die Oxydation aller Bestandtheile derselben und so auch die Oxydation des Stickstoffes zu Salpetersäure. Die Bildung der Salpetersäure wird noch mehr erleichtert, wenn sie in Berührung mit solchen Körpern geschieht, welche zu den Säuren große Affinität haben und woraus der Nutzen von kalischen Substanzen entspringt, die den Haufen beigemengt werden. Hat sich nun nach einem gewissen Zeitraum — nach 2 bis 3 Jahren — eine hinlängliche Menge Salpetersalz erzeugt, was daran zu erkennen ist, daß sich der Haufen mit einem weißen Beschlag bedeckt und etwas von der Erde mit Wasser übergossen, diesem einen salzigen Geschmack mittheilt, so wird das Auslaugen des Haufens (der Salpetererde) vorgenommen. Zu dieser Arbeit dienen im Großen hölzerne Fässer, die einen doppelten Boden haben und über dem untern Boden mit einem Hahn versehen sind, durch welchen die Flüssigkeit abgelassen werden kann. In diesen Gefäßen wird die Salpetererde mit Wasser übergossen, damit 24 Stunden in Berührung stehen gelassen, dann die Lauge mittelst des Hahns abgelassen. Die Flüssigkeit, welche größtentheils nur Kalksalpeter, etwas Talksalpeter, aber nur wenig kalischen oder eigentlichen Salpeter enthält, muß jetzt zur Zersetzung der salpetersauren Erden mit einer Auflösung des kohlensauren Kalis (Aschenlauge) so lange versetzt werden, als ein Niederschlag erfolgt. Mittelst doppelter Verwandtschaft tauschen jetzt die salpetersauren Erden und das kohlensaure Kali ihre Bestandtheile gegenseitig aus; es entsteht salpetersaures Kali, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während die neu entstandenen kohlensauren Erden als

unauflöslich zu Boden fallen. Die durchgegossene Lauge wird hierauf zum Krystallisationspunkt eingesotten, abgeschäumt, von dem sich zuerst ausgeschiedenen Kochsalz durch Abgießen getrennt und zur Krystallisation des Salpeters in die Kälte gestellt. Der auf diese Weise gewonnene Salpeter ist noch sehr unrein; er führt den Namen roher Salpeter und muß jetzt weiter gereinigt werden. Salpeter erzeugt sich auch in Kellern, Gewölben, unter den Fußböden bewohnter Stuben, vorzüglich aber in Viehställen. Die Salpetersieder suchen solche salpeterhaltige Erde, zur Gewinnung des Salpeters daraus, auf. Waltl (Buchn. Repertor. XXXII. 235) fand in einem verlassenen Pferdestall an dessen Wänden so viel wirklichen Salpeter, daß er nach der Reinigung 7 Pfund betrug. Longchamp (Ann. de Chim. et de Ph. XXXIII) stellt die Behauptung auf, daß zur Erzeugung der Salpetersäure organische Materien nicht nothwendig seyen und daß das Ganze auf einer Verbindung des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft beruhe, welche unter gewissen Umständen Salpeters. erzeugen. Dieser Ansicht stehen aber so viele practische Beweise entgegen, daß sie keine weitere Beachtung verdient. (Berzel. Jahresbericht V. S. 97. VII. S. 147).

Der rohe Salpeter wird, bevor er in den Handel kommt, durch Auflösen in der 2fachen Menge kochenden Wassers, Klären mit Tischlerleim und nochmaliges Krystallisiren in geläuterten Salpeter verwandelt. Er enthält aber immer noch bedeutende Quantitäten fremder Stoffe und muß sowohl zum Arzneigebrauch als zur technischen Anwendung noch weiter gereinigt werden. Dieß geschieht auf verschiedene Weise: a.) Man erhitzt in einem eisernen Topfe den geläuterten Salpeter bis zum Schmelzen — wodurch die färbenden extractivstofffhaltigen Theile eine Zerstörung erleiden — gießt die geschmolzene Masse, wenn das Aufschäumen nachgelassen hat, in Formen von Eisenplatten und läßt sie darin erstarren oder löst sie in kochendem W. auf, wo beim Erkalten gereinigter Salpeter krystallisirt. b.) Man übergieße gröblich gepulverten Salpeter in einer Tonne mit ⅔ seines Gewichts kaltem W. oder mit einer Auflösung von Salpeter, lasse das Gemenge unter öfterem Umrühren einige Tage stehen, zapfe das Flüssige ab und wiederhole diese Arbeit einigemal, jedoch mit kleineren Mengen W.; ist jetzt alle Flüssigkeit abgetröpfelt, so wird der Salpeter in seinem gleichen Gewichte kochenden W. aufgelöst, und die Auflösung zur Krystallisation befördert. Letztere Reinigung gründet sich darauf, daß die dem Salpeter beigemengten fremden Salze, so wie die färbenden Stoffe leichter im W. auflöslich sind, als der Salpeter, so daß eine bereits mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit nur die Beimengungen aufnimmt, wenn sie mit einer neuen Quantität Salpeter in Berührung kommt, von letzteren aber nichts mehr auflösen kann, indem sie schon mit diesem gesättigt ist. c.) Geläuterter Salpeter wird aufs Neue in seinem gleichen Gewicht kochenden W. aufgelöst, der Auflösung hierauf kohlensaure Kalilösung in kleinen Antheilen zugesetzt, bis keine Trübung mehr entsteht, dann die Flüssigkeit filtrirt und bei Seite gestellt, damit das Salz krystallisire. Die rückständige Lauge wird durch Verdampfung auf die Hälfte gebracht und von neuem bei Seite gestellt.

Sämmtliche Krystalle sind mit etwas kaltem Wasser abzuspühlen und auf Fließpapier zu trocknen. Aus der von der 2ten Krystallisation übriggebliebenen Lauge krystallisirt beim ferneren Verdunsten noch ein Antheil Salpeter, der aber mehr oder weniger mit andern Salzen verunreinigt ist. Indessen ist selbst der durch die erste Krystallisation erhaltene Salpeter noch nicht chemisch rein, denn die Salpeterkrystalle enthalten eine Menge longitudinaler Zwischenräume, welche Mutterlauge aufnehmen, die sie durch Haarröhrenkraft behalten. Der Zusatz der kohlens. Kaliauflösung zur Salpeterlauge hat zum Zweck, die noch vorhandenen salpetersauren Erden zu zersetzen und im kohlens. Zustande auszufällen. Ganz rein läßt sich der Salpeter darstellen, wenn man die Auflösung desselben so lange mit Silberauflösung versetzt, bis sich kein Hornsilber mehr ausscheidet, und nachdem ein zufälliger Überschuß des letztern durch tropfenweise zugesetzte Kaliflüssigkeit ausgefällt worden, die Lauge abdampft und zur Krystallisation befördert. Die beßte Methode, einen chemisch reinen Salpeter zu erhalten, ist die, den schon einmal umkrystallisirten Salpeter in seinem gleichen Gewichte kochenden W. aufzulösen, die Auflösung, während sie noch heiß ist, in einen kupfernen Kessel zu gießen, diesen in kaltes W. zu stellen und nun die Flüssigkeit so lange umzurühren, bis sie erkaltet ist. Der Salpeter fällt hier, da durch das Umrühren die regelmäßige Krystallisation zerstört wird, in kleinen Spießchen oder Körnern nieder; man bringt nun, wenn die Ausscheidung des Salpeters vollendet ist, die ganze Salzmasse in einen mit Wasser genäßten Spitzbeutel, läßt die Mutterlauge abtropfen, wäscht das Salz mit kleinen Portionen kalten W. aus und trocknet es hierauf auf Fließpapier. Der so gereinigte Salpeter stellt zerrieben ein völlig trocknes, blendend weißes Pulver dar.

Der Salpeter krystallisirt in langen 6seitig gestreiften Prismen mit schräg abgestumpften oder pyramidalischen Enden; doch bietet er mancherlei Abweichungen in der Krystallform dar. Die Krystalle zerspringen beim Erwärmen in der Hand; sind sie aber nicht durch Erwärmung getrocknet worden, so geben sie beim Zerreiben ein feuchtes zusammenklebendes Pulver, weil die in ihren Höhlungen enthaltene Mutterlauge dann hervorkommt. Der Salpeter besteht aus gleichen At. Säure und Base, ohne Krystallwasser zu enthalten. Er ist luftbeständig, hat einen salzig bittern, sehr kühlenden scharfen Geschmack, schmilzt in schwacher Rothglühhitze und erhält beim Erstarren ein grobstrahliges Gefüge. Bei eingemengtem Kochsalz ist dagegen der Bruch weniger grobstrahlig, und ist die Menge desselben bedeutend, so verschwindet das strahlige Gefüge gänzlich. Bei stärkerer Erhitzung des Salpeters erleidet seine Säure eine Zersetzung; es entweicht Sauerstoffgas, der Salpeter verwandelt sich zuerst in salpetrigsaures Kali, dann in Stickstoffoxyd Kali, bis endlich bei noch größerer Erhitzung auch diese Verbindung in Sauerstoffgas, Stickgas und Kali zerfällt. Selten halten aber die gläsernen oder irdenen Schmelzgefäße die völlige Zersetzung des Salpeters aus, sondern werden von dem freiwerdenden Kali durchdrungen und bekommen Risse. Er erfordert zur Auflösung 7 Th. kalten, aber nur gleichviel siedheissen Wassers. Nach den

Versuchen Marx (Schw.-Seid. Jahrbuch 3. 1829 S. 387 u. 408) soll Wasser bei — 4,8° R. fast 3mal so viel Salpeter auflösen, als bei + 8°. Bei seiner Auflösung entsteht Kälte. Wird seine Auflösung der Siedhitze ausgesetzt, so verflüchtiget sich zugleich mit dem Wasser ein Theil Salpeter. Vom Alkohol wird er nur in geringer Menge aufgelöst. Mit brennbaren Stoffen detonirt der Salpeter äußerst lebhaft. Ein Gemenge aus 3 Th. Salpeter mit 1 Th. Kohle gibt, in einen glühenden Schmelztiegel eingetragen, eine heftige Detonation mit glänzendem Lichte. Der Salpeter wird dabei total zerlegt und kohlens. Kali bleibt als Rückstand. Das sogenannte Knallpulver, bestehend aus 3 Th. Salpeter, 2 Th. kohlens. Kali und 1 Th. Schwefel, verpufft, schnell in Glühhitze gebracht, mit schwachem Geräusch; wird aber eine kleine Quantität desselben in einem eisernen Löffel über glühende Kohlen gehalten, so daß es langsam heiß wird, so kommt dasselbe bald in Fluß, stößt kurz darauf ein kleines blaues Flämmchen aus, und in demselben Augenblick erfolgt ein heftiger Knall. Beim gelinden Erhitzen dieses Gemengs bildet sich eine Zusammensetzung aus Schwefelkalium und Salpeter, welche bei gesteigerter Hitze sich plötzlich, indem sich die Salpeters. in ihre Bestandtheile zersetzt, durch die ganze Masse in schwefelsaures Kali und Stickgas verwandelt. Von der plötzlichen Entbindung des Stickgases, wahrscheinlich auch etwas Schwefelwasserstoffgases (entstanden durch das dem Gemenge anhängende Wasser), welches hierbei mit dem Sauerstoff verpufft, rührt die starke Explosion her. Ein Gemenge von 2 Quintl. Salpeter, 1 Otl. Schwefel, 5 Gran gemeinem Harz, mit welchem man eine kleine Silber- oder Kupfermünze in einer Wallnußschale bedeckt und es dann entzündet, brennt mit solcher Heftigkeit ab, daß die Münze schmilzt, ehe die äußere Nußschale verbrennt; man findet daher, wenn man die Nußschale in Wasser ablöscht, die Münze auf dem Boden derselben geschmolzen. Dieses Gemenge führt den Namen Beaume's Schnellfluß. Auf der Eigenschaft des Salpeters, mit dem Kohlenstoff zu verpuffen, beruht die Wirkung des Schießpulvers, welches aus Salpeter, Schwefel und Kohle besteht. Der Salpeter beträgt aber darin mehr, als die vorhandene Quantität jener beiden brennbaren Stoffe zersetzen kann. Die Ingredienzien zur Bereitung des Schießpulvers müssen alle die gehörige Reinheit haben und aufs genaueste mit einander vermengt seyn. Die fürchterliche Wirkung desselben beruht auf der Entbindung einer ungeheuern Menge Gas aus dem entzündeten Schießpulver, welche 220 mal mehr beträgt, als das Pulver, aus dem es sich entbindet. Durch die Verpuffung entstehen kohlensaures, schwefligsaures und Stickgas, dann aber entbindet sich noch aus dem übrigen nicht zersetzten Salpeter auch Sauerstoffgas. Das kleinste Fünkchen, wo es ein Theilchen eines Haufens Pulver treffen mag, setzt das zarte Kohlentheilchen desselben sammt den anliegenden, die Entzündlichkeit vermehrenden, Schwefeltheilchen in Brand. Die Verpuffung beider erfolgt durch das Salpetertheilchen; weil aber nach dieser noch eine beträchtliche Quantität Salpeter in dem Theilchen übrig bleibt, so entbindet die entstandene Hitze aus diesem Sauerstoffgas; dadurch wird nicht allein die Gasmenge

vermehrt, sondern es wird auch möglich, daß die Verpuffung auch im eingeschlossenen Raume zu allen nächsten Theilchen fortschreitet; eben dadurch wird aber auch die Hitze weit größer und die Verbreitung der Verpuffung durch eine Menge Pulver in sehr kurzer Zeit bewirkt. Ein Gemenge aus Weinstein und Salpeter entzündet sich mit Geräusch und heller Flamme, wenn es in einen glühenden Tiegel eingetragen wird. Das Eintragen des Gemengs muß aber nur in kleinen Quantitäten erfolgen. Der Rückstand heißt, wenn das Gemenge aus gleichen Theilen Weinstein und Salpeter bestand, weißer Fluß, und ist eine weiße, aus kohlens. Kali bestehende Salzmasse. Er besitzt aber eine schwarze Farbe und wird schwarzer Fluß genannt, wenn 2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter mit einander verpufft werden, weil in diesem Fall ein Theil Kohle aus der Weinsteinsäure unzerstört bleibt. Es erleidet nemlich hierbei sowohl die Salpetersäure als die Weinsteinsäure eine Zersetzung, der Sauerstoff der erstern verbrennt den Wasser- und Kohlenstoff der letztern zu Wasser und Kohlensäure, und letztere tritt mit dem aus beiden Salzen freigewordenen Kali zu kohlens. Kali zusammen. Beide Flüsse dienen dazu, das Schmelzen strengflüssiger Substanzen zu befördern, der schwarze auch noch besonders wegen seines Kohlengehaltes zur Reduction der Metalloxyde. Phosphor und Salpeter entzünden sich mit heftigem Knall, wenn das Gemenge aus beiden in Papier gewickelt, mit dem Hammer auf dem Ambos geschlagen wird. Der Rückstand, welchen ein Gemenge aus gleichen Theilen Salpeter und Schwefel nach dem Verpuffen hinterläßt, gibt durchs Auslaugen mit Wasser ein Salz, das früher unter dem Namen Glasers Polychrestsalz (Sal polychrestum Glaseri) im Gebrauch war. Es besteht aus schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali. Die meisten Metalle, selbst Gold und Platin, werden durch Glühen mit Salpeter oxydirt; das Oxyd läßt sich entweder durch Ablaugen von dem Kali befreien, oder bleibt zum Theil mit demselben verbunden. Das Indianische Weißfeuer, welches Sonnenglanz verbreitet, entsteht durch Anzünden eines Gemenges aus 24 Th. Salpeter, 6 Th. Schwefelblumen und 2 Th. rothen Arsenik. Der Nitrum tabulatum, Sal prunellae (Salpeterkügelchen) ist geschmolzener und in kleine Halbkugeln geformter Salpeter. Der in einem Schmelztiegel fließende Salpeter wird durch Hülfe eines Löffels, der an der Seite eine kleine Öffnung hat, oder mittelst einer thönernen Tabackspfeife, in die in einiger Entfernung über dem Boden ein Loch gebohrt worden ist, tropfenweise auf ein kleines Blech getragen, wo er sogleich zu kleinen emailähnlichen Halbkügelchen gerinnt. Ein kleiner Theil Salpeter verwandelt sich während des Schmelzens in salpetrigsaures Kali, so daß die Salpeterkügelchen auch etwas veränderten Salpeter enthalten. Wird dem schmelzenden Salpeter etwas Schwefel ($\frac{1}{16}$) beigesetzt, wie manche Vorschriften es verlangen, so entsteht auch etwas schwefligs. Kali, das in die Salpeterkügelchen mit eingeht.

Der reine Salpeter wird weder von Barytsalzen, Silbersalpeter, noch kohlens. Alkalien getrübt oder gefällt. Geringe Trübungen machen ihn jedoch zum Arzneigebrauch nicht untauglich, da bei der gewöhnlichen Reinigung des Salpeters nicht alle Spuren der fremden Salze sich entfernen lassen. Ist er

mit länglich krystallisirtem Glaubersalz verfälscht, so entsteht in der Auflösung desselben auf zugesetzte salzsaure Barytauflösung ein reichlicher Niederschlag, und jene Krystalle verpuffen nicht, wenn sie auf glühende Kohlen geworfen werden.

Natrum nitricum. Nitras natricus. Nitrum cubicum. Salpetersaures Natrum. Kubischer Salpeter.

Das salpeters. Natrum findet sich in der größten Menge schon gebildet in der Natur; so nimmt es in dem peruanischen Distrikte Atacama ein Lager von 25 Meilen ein. Zum Arzneigebrauch wird es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen dargestellt, indem man eine Auflösung des kohlens. Natrums mit verdünnter Salpeters. sättigt und die neutrale Lauge an einem mäßig warmen Ort der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das salpeters. Natrum schießt nach einiger Zeit in großen regelmäßigen Krystallen daraus an, welche die Gestalt eines verschobenen Vierecks haben. Sein Geschmack ist dem Salpeter ähnlich, aber weniger kühlend und reizend. An der Luft wird es feucht, ohne zu zerfließen, verhält sich im Feuer dem Salpeter ähnlich, verpufft jedoch mit den brennbaren Körpern minder heftig, als dieser, wobei es eine pomeranzengelbe Flamme verbreitet. Das salpeters. Natrum löst sich in 2 Th. kaltem, leichter in kochendem Wasser auf; aus letzterer Auflösung scheidet es sich während des Abkühlens der Auflösung in Krystallen aus. Hierbei bildet das Salz zum Theil an den Seitenwänden des Gefäßes eine Salzrinde, welche bald so sehr zunimmt, daß sie den Rand des Gefäßes erreicht, wo dann die noch nicht erstarrte Lauge capillarisch aufgezogen wird und aus dem Gefäße ausfließt, was jedoch durch Bestreichen der Seitenwände und des Randes mit Fett verhindert werden kann. Das salpetersaure Natrum läßt sich auch durch Zerlegung der salpetersauren Kalkerde mittelst kohlens. oder schwefels. Natrums erhalten.

Calcaria nitrica. Nitras calcicus. Salpetersaure Kalkerde. Kalksalpeter.

Der Kalksalpeter erzeugt sich in den Salpeterplantagen, so wie an alten Mauern und ist in einigen Quellwassern enthalten. Durch Sättigung der verdünnten Salpeters. mit kohlens. Kalkerde kann er künstlich dargestellt werden. Er krystallisirt nur schwierig in 6seitigen Säulen, zerfließt äußerst schnell an der Luft, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird beim Glühen zuerst in salpetrigs. Kalk, dann in eine Verbindung von Kalkerde mit Salpetergas, endlich in eine Verbindung von Kalkerde mit oxydirtem Stickgas zersetzt. Letztere ist schon längst als Balduinischer Phosphor bekannt, den man, ohne seine eigentliche Natur zu kennen, durch gelindes Glühen der salpetersauren Kalkerde darstellte. Derselbe besitzt die Eigenschaft im Finstern zu leuchten, büßt solche jedoch in Berührung mit der Luft ein, kann aber in verschlossenen Glasröhren

unverändert aufbewahrt werden. In starker Glühhitze wird die salpetersaure Kalkerde ganz zersetzt, so daß nur ätzende Kalkerde zurückbleibt.

Baryta nitrica. Nitras baryticus. Salpetersaure Baryterde. Barytsalpeter.

Man bereitet den salpeters. Baryt, der nicht als Arzneimittel, wohl aber als Reagens und zur Darstellung der reinen Baryterde angewendet wird, entweder durch Zersetzung des kohlensauren Baryts oder des Schwefelbaryums mit Salpetersäure. Im ersten Fall löst man kohlensaure Baryterde in verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung auf, im zweiten setzt man zu einer heißbereiteten Auflösung des Schwefelbaryums so lange verdünnte Salpetersäure, als sich noch Schwefel ausscheidet, und bis die Flüssigkeit Lakmuspapier zu röthen anfängt. Aus der filtrirten neutralen Lauge krystallisirt, nach vorherigem Verdunsten derselben bis zum Krystallisationspunkt, die salpetersaure Baryterde in der Kälte heraus. Die Krystalle derselben sind regelmäßige Octaeder, zuweilen auch nur glänzende Blätter, die sich in 12 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, aber nicht in Alkohol auflösen, an der Luft beständig bleiben, einen scharfen, bitter herben Geschmack besitzen, und gleich den andern auflöslichen Barytsalzen innerlich giftig wirken. In der Hitze zerfällt die salpetersaure Baryterde unter heftigem Verknistern ganz in Pulver, wird aber in der Glühhitze zersetzt, so daß reine Baryterde als Rückstand bleibt.

Argentum nitricum. Nitras argenticus. Salpetersaures Silberoxyd. Silbersalpeter.

Die Salpetersäure greift das Silber mit großer Heftigkeit an; ist dasselbe fein zertheilt, und die Säure mäßig concentrirt, so erfolgt die Auflösung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft, ist aber das Silber nicht sehr dünn zertheilt, so muß stärkere Säure genommen und die Einwirkung derselben durch Wärme unterstützt werden. Am besten ist es zu dieser Auflösung das aus dem Chlorsilber (S. Argentum) reduzirte Silber anzuwenden, und nur in Ermanglung desselben kann man sich des ausgeprägten Silbers (Thaler und Guldenstücke) bedienen, das lamellirt und zerschnitten werden muß. Ein Theil des Silbers wird mit 2 Theilen mäßig starker Salpetersäure von etwa 1,20 sp. G. übergossen, und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt. Es entwickeln sich hierbei viele rothe Dämpfe von salpetriger Säure, indem ein Theil der Salpetersäure, seinen Sauerstoff an das Silber absetzend, sich zu Salpetergas reduzirt, das nun aus der umgebenden atmosphärischen Luft wieder so viel Sauerstoff aufnimmt, als nöthig ist, in salpetrigsauren Dunst überzugehen. Das in Oxyd verwandelte Silber wird nun von der übrigen Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyd aufgelöst. Erfolgt zuletzt die Auflösung des Silbers nur noch langsam, so ist die Hitze bis zum Sieden der Flüssig-

keit zu verstärken und so lange zu unterhalten, als sich noch Salpetergas entwickelt. Bleibt dann noch etwas Silber unaufgelöst, so wird die Auflösung abgegossen, und das rückständige Silber noch mit so viel Salpetersäure, als zur Auflösung erforderlich ist, behandelt, oder man hebt dasselbe zu einer neuen ähnlichen Arbeit auf. Die Auflösung erscheint, war das Silber rein, ganz farblos; enthielt es aber Kupfer, dann besitzt sie eine mehr oder weniger blaugrüne Farbe. Beim gelinden Verdunsten in einer gläsernen oder porcellanenen Schale bis zum Krystallisationspunkt, scheidet sich daraus beim Erkalten das salpetersaure Silberoxyd in weißen tafelförmigen Krystallen aus, und diese Krystalle werden bis zuletzt aus der Auflösung erhalten. Ist aber die Auflösung kupferhaltig, so sind nur die im ersten Anschuß erhaltenen Krystalle reiner Silbersalpeter, die folgenden Anschüsse aber mit Kupfersalpeter vermengt. Man bringt in diesem Fall die unreine Silberauflösung zur völligen Trockne, erhitzt hierauf die trockne Salzmasse bei mäßiger Hitze in einem porcellanenen Gefäße oder auch in einer kleinen blanken eisernen Pfanne bis zum Schmelzen, dieses so lange fortsetzend, bis das Schäumen der Masse, so wie die Entwicklung salpetersaurer Dämpfe nachgelassen hat, und dieselbe ruhig fließt, auch eine herausgenommene Probe, in Wasser aufgelöst, diesem keine Farbe mittheilt. Ist die Masse erkaltet, so löst man sie in dest. Wasser auf, filtrirt die Auflösung, setzt einige Tropfen Salpeters. zu und verdunstet sie zum Krystallisationspunkt, wo dann beim Erkalten reiner Silbersalpeter krystallisirt. Bei dem Schmelzen der kupferhaltigen Salzmasse zersetzt sich der Kupfersalpeter schon in einer Temperatur, bei welcher der Silbersalpeter noch unverändert bleibt, und die Zersetzung des letztern fängt erst dann an, wenn jene des Kupfersalzes bereits beendigt ist, und die Hitze verstärkt wird. Es hält indessen sehr schwer, den Zeitpunkt, wo die Zersetzung des Kupfersalpeters zu Ende ist, und jene des Silbersalpeters anhebt, so vollständig zu treffen, daß sich nicht auch schon etwas Silbersalpeter zersetzt hat; wo sich dann das Silber unter dem getrockneten schwarzen Kupferoxyde vorfinden wird. Eine kupferhaltige Silberauflösung läßt sich auch dadurch vom Kupfer befreien, daß man sie mit kleinen Antheilen frischgefälltem Silberoxyd nach und nach und so lange schüttelnd behandelt, bis sie ganz klar und ungefärbt erscheint, auch Blutlauge einen völlig weißen Niederschlag darin hervorbringt. Wegen der näheren Verwandtschaft des Silberoxyds zur Salpetersäure scheidet dasselbe das Kupferoxyd aus, indem es an dessen Stelle tritt. Diese Methode ist jedoch nach Mohr (Annal. d. Ph. III. S. 331) deshalb nicht recht praktisch, weil man nicht im voraus wissen kann, wie viel Kupferoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, daher man entweder zu viel oder zu wenig Silberoxyd durch Ätzlauge aus einem Theil der Silberauflösung ausfällen wird. Auch bringt die Ätzlauge, die nur sehr selten ganz von Salzsäure frei ist, Bildung von Hornsilber hervor, das Verlust verursacht. Eben so wenig ist das von Guibourt (Journ. de chim. med. 1831 Sept. p. 537) angegebene Verfahren praktisch, welches darin besteht, die unreinen Silberkrystalle in einen Trichter zu legen, dessen Schnabel mit Glasstücken verstopft ist, und sie mit concentr.

Salpetersäure zu befeuchten, wo die Krystalle sofort weiß werden und jetzt wieder aufgelöst eine reine Auflösung geben, indem, wenn man auch die zum Waschen angewandte Säure wieder zum Auflösen von neuen Silber verwendet, ein Verlust an Silber stets statt finden wird. — Das krystallisirte salpetersaure Silber ist völlig neutral, das nicht wie die meisten krystallisirten Metallsalze die Farbe des Lakmus verändert, an der Luft trocken bleibt, am Lichte schwarz wird, sich leicht und ohne Rückstand in Wasser auflöst, und bei mittlerer Temperatur nur die gleiche Menge davon erfordert. Auch Alkohol und Äther lösen es auf; aus seiner Auflösung in Alkohol fällt es aber, so wie dieselbe erkaltet, größtentheils wieder heraus. Der Silbersalpeter hat eine ätzende Schärfe, in verdünnter Auflösung einen herben Geschmack; er ertheilt nicht nur den thierischen Stoffen, sondern auch den vegetabilischen, selbst dem Marmor, dem Achat ꝛc. unter Einfluß des Lichts eine schwarze Farbe. Setzt man zu einer ganz reinen wässerigen Auflösung von arabischem Gummi einige Tropfen salpetersaure Silberauflösung, so nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine schöne rothe Farbe an, was augenblicklich erfolgt, wenn man das Gefäß den Sonnenstrahlen aussetzt. Diese Flüssigkeit erscheint schmutzig grün im zurückgeworfenen, schön roth dagegen im durchgelassenen Lichte. Wiederholt man denselben Versuch mit Zuckerwasser anstatt mit Gummiwasser, so färbt sich die Flüssigkeit nicht und läßt ein schwärzliches Pulver (metallisches Silber) fallen. Wird aber Zucker und Silbersalpeter in feinem Pulver unter einander gemengt, so sieht man das erst trockne Gemenge bald sich feuchten und mehr oder minder schnell eine rothe Farbe annehmen, je nachdem es von verbreitetem oder direktem Lichte getroffen wird. Die durch den Silbersalpeter auf der Haut entstandenen schwarzen Flecken lassen sich durch Waschen mit einer concentrirten Auflösung von Kochsalz und, so wie sie eine weißliche Farbe angenommen haben, mit Wasser, welches das Sechstheil seines Gewichts Ammoniak enthält, entfernen. In der Glühhitze verpufft der Silbersalpeter mit brennbaren Stoffen gleich den andern salpetersauren Salzen. Eine kleine Menge desselben, mit etwas wenig Phosphor vermengt, gibt, auf dem Ambos mit einem Hammer geschlagen, einen außerordentlich heftigen Knall. Die Auflösung des Silbersalpeters wird durch Wasserstoffgas, Kupfer und andere einfache Stoffe, die dem Sauerstoff näher verwandt sind als das Silber, metallisch gefällt. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läßt endlich die hohle Rinde vom Silber zurück. Die Auflösung dieses Salzes wirkt sehr fäulnißwidrig; thierische Stoffe, darein gelegt, bleiben unverändert. Wasser wird durch Zusatz von $\frac{1}{1200}$ gegen das Verderben geschützt und kann wieder trinkbar gemacht werden, wenn man das Silbersalz durch ein paar Tropfen Kochsalzauflösung als Hornsilber ausfällt. Die Silberauflösung ist das empfindlichste Reagens auf Salzsäure, so wie auf alle auflöslichen Chlormetalle, indem dadurch sowohl die Salzsäure, als die übrigen Chlorverbindungen zersetzt und Chlorsilber niedergeschlagen wird. $\frac{1}{10000000}$ Theil Kochsalz wird in seiner Auflösung noch

durch einen sogleich erscheinenden Schiller angezeigt. Die Zersetzung des Kochsalzes mit Silbersalpeter erfolgt mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, indem der Sauerstoff des Silberoxyds und die Salpetersäure sich mit dem Natrium des Kochsalzes zu salpetersaurem Natrum verbinden, das Chlor aber, mit dem Silber in Verbindung tretend, sich als Chlorsilber ausscheidet. Bei der freien Salzsäure ist aber der Vorgang dieser, daß der Sauerstoff des Silbers mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser zusammentritt und das nun freigewordene Chlor von dem Silber aufgenommen wird. Orfila (Jour. d. chim. méd. 1832 p. 213) bemerkt als eine Besonderheit, daß, während die arsenigsauren Salze das salpeters. Silberoxyd gelb (als arsenigs. Silberoxyd) fällen, dagegen die arsenige Säure das salpeters. Silberoxyd weiß niederschlägt. Dieser Niederschlag ist nicht sehr reichlich, wie viel man auch arsenige Säure anwenden mag. Auf glühenden Kohlen verbreitet er einen Knoblauchgeruch, schwärzt sich in siedendem Wasser und tritt dabei arsenige Säure an das Wasser ab, während der unaufgelöste Rückstand Silber zu seyn scheint. Die Schwefelsäure ist dem Silberoxyd näher verwandt, als die Salpetersäure; daher entsteht, wenn jene oder die Auflösungen ihrer Salze zu der Silbersalpeterlösung kommen, schwefelsaures Silberoxyd, das dann wegen seiner Schwerauflöslichkeit, größtentheils niederfällt.

Der Silbersalpeter muß, sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt, in schwarz angestrichenen Gläsern aufbewahrt werden. Er besteht aus gleichen Atomen Säure und Oxyd ohne Krystallwasser. Aus seiner Auflösung fällen die fixen Alkalien und alkalische Erden ein braunes Oxyd, das Ammoniak aber Knallsilber. Die Silbersalpeterauflösung wird durch Kochen mit metallischem fein zertheilten Silber gelblich, unkrystallisirbar, erhält die Eigenschaft, Lakmusaufguß blau zu färben, die schwefelsaure Indigoauflösung zu entfärben, beim Zusatz von Ammoniak metallisches Silber fallen zu lassen, das kochende Wasser, worein einige Tropfen derselben fallen, anfangs gelb, später roth, endlich schwarz zu färben. Das salpetersaure Silberoxyd ist jetzt in dieser Auflösung in salpetrigsaures Silberoxyd verwandelt worden.

Das salpetersaure Silberoxyd wird im geschmolzenen Zustande und in Stängelchen geformt als äußerliches Heilmittel angewendet; es führt dann den Namen Höllenstein oder geschmolzenes salpeters. Silberoxyd (Lapis infernalis. Argentum nitricum fusum). Der krystallisirte Silbersalpeter oder das durch Abdampfen der reinen gesättigten Silberauflösung zur Trockne erhaltene Salz wird bei gelindem Kohlenfeuer geschmolzen und so lange im Fluß erhalten, bis alles den Silberkrystallen anhängende Wasser verdunstet ist und die Masse ruhig fließt. Sobald dieser ruhige Fluß eintritt, wird sie sogleich vom Feuer entfernt und in die mit etwas Öl bestrichene Höllensteinform ausgegossen; die Stengelchen werden dann nach dem Erkalten herausgenommen und in einem verstopften Glas an einem dunkeln Ort aufbewahrt. Das Schmelzen des Silbersalzes wird am besten in einer Porcellanschale vorgenommen, die unten in einer kupfernen Pfanne festsitzt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befestiget ist, oder auch in einem blanken eisernen

Gefäße, nur darf im letztern Fall die Auflösung keine freie Säure enthalten. Das Schmelzen in einem silbernen Tiegel ist nicht zu empfehlen, da der Tiegel angegriffen wird und der Höllenstein stets grau ausfällt. Das Schmelzen des Salzes erfolgt unter starkem Aufschäumen, welches durch fleißiges Umrühren mittelst eines Glasstäbchens oder thönernen Pfeifenstiels gemäßiget werden kann. Enthält aber die Auflösung noch freie Salpetersäure, so entstehen viele salpetersaure Dämpfe, und das Schmelzen, welches auch hier bis zum ruhigen Fluß der Salzmasse fortzusetzen ist, muß im Freien vorgenommen werden, damit die salpeters. Dämpfe dem Arbeiter weniger beschwerlich fallen. Übrigens ist das Schmelzen nicht zu lange fortzusetzen; sonst zersetzt sich auch das Silbersalz und es entstehen wieder salpeters. Dämpfe. Hat sich schon Silber in Gestalt schwarzer Blättchen ausgeschieden, so kann es durch etwas zugesetzte Salpetersäure wieder aufgelöst und in die schmelzende Masse gebracht werden. Auf der andern Seite ist jedoch auch das Schmelzen nicht zu früh zu unterbrechen; denn sonst hat der Höllenstein nicht den gehörigen Zusammenhang und wird an der Luft leicht feucht, auch ohne daß er Kupfersalpeter enthält. Etwas wenig Salpeter, dem schmelzenden Silbersalz zugesetzt, macht den Höllenstein sehr hart und fast klingend; auch ist dann sein Ansehen mehr dem Ätzstein (Lapis causticus) ähnlich. Zur Darstellung eines guten Höllensteins sind reine Materialien erforderlich. Kupferhaltiges Silber gibt einen Höllenstein von dunkler Farbe, der an der Luft feucht wird und dem damit digerirten Ätzammoniak eine blaue Farbe mittheilt. Ist die Salpetersäure mit Salz- oder Schwefelsäure verunreiniget, so geht in den Höllenstein auch Chlorsilber und schwefelsaures Silberoxyd ein, die beide beim Auflösen desselben in dem 3fachen Gewichte Wassers zurückbleiben. Der gut bereitete Höllenstein hat eine weiße oder weißgraue Farbe, einen mäßig festen Zusammenhang und zeigt auf dem frischen Bruche ein vollkommen krystallinisch sternförmig-strahliges Gefüge. Eine schwarze Farbe deutet auf Kupfergehalt; es kann dieselbe aber auch von organischen Stoffen herrühren, und selbst der weiße Höllenstein nimmt, dem Lichte ausgesetzt, eine dunkle Farbe an. Bildet der Höllenstein nicht egal ausgeflossene, sondern hohle Stängelchen, so ist er zu lange geschmolzen und Silber reduzirt worden, welches das gleichförmige Einfließen in die Form verhindert hat. Öfters rührt dieser Fehler jedoch auch daher, daß das geschmolzene Silbersalz zu wenig erhitzt und der Model zu kalt ist, wo dann der Lapis beim Eingießen sogleich erstarrt und jene unvollkommene und hohle Stängelchen bildet. Auch kann der Höllenstein Silberoxyd beigemengt enthalten, ebenfalls von zu langem Schmelzen herrührend; er ist dann dunkler gefärbt und beim Auflösen desselben im Wasser bleibt das Oxyd als ein braunes Pulver im Rückstande. Endlich kann auch die eiserne Form dazu beitragen, daß die Stängelchen auf der Oberfläche eine dunkle Farbe erhalten. Die Verfälschung des Höllensteins mit Salpeter ist an dem glanzlosen Bruch eines solchen Höllensteins zu entdecken; wird er bis zur Zersetzung geglüht, so bleibt nebst dem Silber auch Kali oder unzersetzter Salpeter zurück, und eine Auflösung desselben, mit Salzsäure zu Hornsilber niedergeschla-

gen, gibt vom letztern abfiltrirt und zur Trockne verdunstet, den beigemischten Salpeter als Rückstand zu erkennen.

Die Auflösung des Höllensteins dient zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Leinwand, so wie zur Bereitung einer unauslöschlichen Tinte, die allen Reagentien mit Ausnahme des Quecksilbersublimats widersteht. Ist sie zum Zeichnen der Leinwand bestimmt, so wird sie mit Gummiwasser etwas verdickt und mit einem willkührlichen Pigmente gefärbt. Die zu bezeichnende Stelle der Leinwand u. dgl. wird mit einer durch Gummi verdickten Natrum- oder noch besser Barytschwefelleber-Lösung bestrichen, nach dem Trocknen geglättet, beschrieben, die Züge durch einen Tag dem Sonnenlichte ausgesetzt, dann gewaschen; sie erscheinen schwarz und verlöschen durch kein Waschen. Ist die Flüssigkeit sauer und das Gummiwasser nicht alkalisch, so wird leicht der Stoff angegriffen und zerfressen. Die Vorschrift zu der unauslöschlichen Tinte ist folgende: Man mische 1 Loth Silberauflösung, 1 Loth salpetersaure Eisenauflösung, ½ Loth blausaure Ammoniakauflösung, 1 Loth Galläpfeltinktur, löse in dieser Mischung etwas arabisches Gummi auf und färbe sie mit Tusche schwarz. Wird der Höllenstein zwischen Leinsamen aufbewahrt, so zeigt letzterer ungemein schöne Farben, wobei die Samen mit saurem salpeters. Silber, Silberoxyd und metall. Silber durchdrungen sind. (Buchn. Repert. XXXIII. S. 456).

Bismuthum nitricum. Nitras bismuthicus. Salpetersaures Wismuthoxyd.

Das salpetersaure Wismuthoxyd wird zwar nicht als Arzneimittel angewendet; es dient aber zur Darstellung des Wismuthweißes, eines schon längst in den Arzneischatz aufgenommenen Präparats, welches basisches salpetersaures Wismuthoxyd ist.

Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd bildet sich durch Auflösen des metallischen Wismuths in Salpetersäure, welche letztere man aber nur in mäßig concentrirter Form anwenden muß, da, wenn die Säure concentrirt ist, die Erhitzung sich leicht bis zur Entzündung des Metalls steigern kann. Duflos hat zur Darstellung des salpetersauren Wismuths folgende Vorschrift gegeben: 2 Unzen Wismuth in erbsengroßen Stücken sollen mit 8 Unzen reiner Salpetersäure von 1,22 sp. G. bis zur sparsam werdenden Gasentwickelung in Berührung stehen bleiben, dann die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten abgegossen, in einer Porcellanschale über der Alkohollampe bis auf ⅓ verdampft und zum Krystallisiren hingestellt werden. Die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle sind von der Flüssigkeit zu trennen und zwischen weißem Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Gewöhnlich bereitet man die Wismuthauflösung auf die Weise, daß man in verdünnte Salpetersäure nach und nach gröblich zerstoßenes Wismuth einträgt, so daß nicht früher eine neue Quantität hinzugefügt wird, bis der vorige Antheil aufgelöst ist. Löst sich die letzte Quantität Wismuth nicht mehr auf, oder bildet sich in

der Auflösung ein graues Pulver, so ist die Auflösung sofort von dem ungelöst gebliebenen Rückstand abzugiessen, indem bei längerer Berührung damit sich sonst aus derselben ein Antheil Salz im basischen Zustande ausscheiden würde.

Die Oxydation des Wismuths erfolgt hierbei auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, von welcher so viel zersetzt wird, als zur Bildung des Oxyds erforderlich ist. Der zersetzte Antheil derselben entweicht als Salpetergas, das an der Luft rothe salpetrigsaure Dämpfe bildet; das entstandene Oxyd aber wird von der übrigen Säure aufgelöst, mit welcher es das neutrale salpetersaure Wismuthsalz zusammensetzt. Da aber das Wismuthoxyd eine große Neigung besitzt mit der Salpeters. ein basisches Salz zu bilden, so entsteht dieses jedesmal, wenn die Einwirkung der Säure zu heftig erfolgt, oder die neutrale Flüssigkeit mit metallischem Wismuth in Berührung bleibt. Es ist daher zweckmäßig, das Metall nur in kleinen Portionen der Säure zuzusetzen und letztere nicht zu concentrirt anzuwenden. Es kann zwar auch die Einwirkung der Säure auf das Metall zuletzt durch Wärme unterstützt und selbige bis zum Sieden der Flüssigkeit verstärkt werden; ist aber die Wismuthauflösung zur Darstellung des officinellen Wismuthweiß bestimmt, so darf bei der Auflösung des Wismuths keine künstliche Wärme mitwirken, indem sonst genanntes Präparat andere Eigenschaften erhalten würde.

Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd bildet 4seitige farblose Prismen, schmeckt sehr zusammenziehend scharf, röthet Lakmus und zerfällt, mit Wasser in Berührung kommend, in ein saures auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz. Mittelst der gesättigten Wismuthauflösung auf Papier gebrachte Schriftzüge, die beim Trocknen verschwinden, kommen mit weißer Farbe hervor, wenn das Papier ins Wasser getaucht wird, indem das basische Salz entsteht, welches eine weißere Farbe hat als das Papier.

Das Wismuthweiß, das basische salpetersaure Wismuthoxyd (Bismuthum nitricum praecipitatum, Magisterium bismuthi) wird aus der auf obige Weise ohne Einwirkung äußerer Wärme dargestellten Wismuthauflösung gewonnen. Diese ist zu diesem Zweck zuerst mit der Hälfte ihres Gewichts Wassers zu verdünnen, von dem Bodensatz hell abzugießen oder, wenn sie trübe erscheint, durch Fließpapier zu filtriren. Hierauf schüttet man in einen geräumigen Kolben 30 Mal so viel kaltes dest. W., als die Wismuthauflösung am Gewicht beträgt, und gießt dann diese Auflösung allmählich und unter fleißigem Umrühren in jene Quantität Wasser, wo alsbald das basische Salz sich als ein zartes Pulver ausscheidet, das schnell zu Boden fällt. Dasselbe ist nun möglichst schnell von der Flüssigkeit zu trennen, auf ein Filter zu bringen, einigemal mit kaltem Wasser auszuwaschen und nach Abtropfen der anhängenden Flüssigkeit, auf Druckpapier ausgebreitet, an einem warmen und dunkeln Ort zu trocknen. Ist das Präparat von aller Feuchtigkeit befreit, so muß es in einem vor dem Licht geschützten Gefäß aufbewahrt werden.

Nach Duflos läßt sich dieses Präparat auch leicht aus dem krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyd darstellen, wenn man letzteres im fein zerriebenen Zustande in einer Schale mit 20 bis 24 Theilen heißem dest. Wasser übergießt und den entstehenden Niederschlag, wie angegeben, weiter behandelt. Das Wismuthweiß darf nicht lange mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleiben; denn sonst bildet sich ein krystallinisches körniges oder nadelförmiges Salz, welches das Wismuthweiß verunreinigt, so daß es unbrauchbar wird. Das gut bereitete Wismuthpräparat stellt ein zartes, blendendweißes Pulver dar, das ohnerachtet einer gewissen Lockerheit doch eine bedeutende Schwere besitzt. Unter dem Vergrößerungsglas erscheint es als aus lauter seidenglänzenden Blättchen oder Schuppen bestehend. Es ist geschmacklos, braust nicht mit Säuren und ist in Salpetersäure vollkommen auflöslich. Das damit geschüttelte Wasser darf Lakmus nicht röthen; letzteres wird aber vom Wismuthweiß geröthet. Behandelt man das Präparat mit kochendem W., so wird ersteres zum Theil zersetzt und das W. röthet dann das Lakmus. Am Sonnenlichte, so wie von brennbaren Dünsten, läuft es grauschwärzlich an, da aber das Wismuth stets etwas Silber enthält, welches mit in die Wismuthpräparate übergeht, so scheint es, daß diese Färbung wohl nur auf Rechnung des Silbergehaltes zu setzen sey und dem ganz reinen Präparate nicht zukommen dürfte. In der Hitze entbindet sich aus dem Wismuthweiß salpetrige Säure und Sauerstoffgas, reines gelbes Oxyd zurücklassend, das bei stärkerem Feuer zu einem braungelben Glase fließt. Es besteht aus 4 At. Oxyd und 1 At. Säure. Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd gehört zu denjenigen (isomerischen) Stoffen, die, auf verschiedene Weise bereitet, verschiedene Eigenschaften zeigen. Das Wismuthweiß, welches aus der in der Kälte bereiteten Wismuthauflösung niedergeschlagen worden, ist in vielem Wasser auflöslich, so daß, wenn zu viel Wasser vorhanden war, gar kein oder doch nur ein geringer Niederschlag erscheint. Dagegen aber ist es im Wasser völlig unauflöslich, wenn die Auflösung des Wismuths mit Hülfe der Wärme geschehen, und zur Bereitung des Präparats verwendet worden ist, da in diesem Fall noch so viel zugesetztes Wasser den Niederschlag nicht zum Verschwinden bringt. Die Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag steht und saures salpetersaures Wismuthoxyd aufgelöst hält, läßt auf Zusatz von kohlensaurer Kaliauflösung Wismuthoxyd fallen, das aber dem Wismuthweiß nicht beigemengt werden darf. Eine Verunreinigung des Wismuthweißes mit andern Metalloxyden kann nicht statt finden; denn wenn auch das Wismuthmetall mit andern Metallen vermengt ist, so bleiben diese doch in der sauren Flüssigkeit als salpetersaure Salze zurück. Ist es absichtlich mit kohlensaurem Wismuthoxyd oder andern kohlensauren Salzen verfälscht worden, so entstehet beim Übergießen mit Salpetersäure ein mehr oder weniger starkes Aufbrausen, und in der Auflösung lassen sich durch die geeigneten Reagentien die verschiedenen Substanzen erkennen. Entsteht beim Übergießen des Wismuthweißes mit Wasser und beim Erhitzen des Gemenges ein Kleister, so war es mit Stärkmehl vermengt. Übrigens darf die Auflösung des Wismuthweißes in verdünnter Salpetersäure

weder durch Silbersalpeterauflösung, noch durch zugetröpfelte Schwefelsäure getrübt oder gefällt werden, sonst ist es mit Chlorwismuth oder Bleioxyd verunreinigt. Das Chlorwismuth, welches durch Kochsalz aus der salpetersauren Wismuthauflösung niedergeschlagen werden kann, dient wegen seiner weißen Farbe wohl als Schminkmittel, darf aber nicht statt des Wismuthweißes als Arzneimittel angewendet werden.

Hydrargyrum nitricum. Nitras hydrargyricus. Salpetersaures Quecksilber.

Das vorzüglichste Auflösungsmittel des Quecksilbers ist die Salpetersäure; sie greift es, wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist, schnell und stark, schon bei gewöhnlicher Temperatur an, und löst mehr davon auf, als sie selber wiegt, am meisten, wenn sie nur wenig Wasser enthält. Je nach der dabei stattfindenden Temperaturerhöhung, dem Mengenverhältniß von Säure und Metall, so wie der Dauer der Zeit ihrer Einwirkung bildet sich salpetersaures Oxydul- oder Oxydsalz, welche Salze entweder neutral sind, oder einen Überschuß der Säure oder der Base enthalten.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul, der Quecksilbersalpeter (Hydrargyrum nitricum oxydulatum. Mercurius nitrosus) entsteht, wenn reines metallisches Quecksilber in einem Überschuß von kalter verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Man übergieße 20 Th. Quecksilber in einem weiten Glasgefäß mit ganz flachem Boden (in welchen Gefäßen die Auflösung sehr schnell erfolgt) mit einer Mischung aus 9 Th. concentrirter Salpetersäure und 27 Th. destill. Wasser, lasse das Gefäß mit einer Glasscheibe bedeckt, an einem kühlen Orte so lange stehen, bis alles Quecksilber verschwunden, oder bis eine beträchtliche Quantität Salz angeschossen ist, welches schon nach einigen Tagen der Fall seyn wird. So wie keine Vermehrung der Krystalle mehr zu bemerken ist, sind solche herauszunehmen, auf Fließpapier zu trocknen und an einem dunklen Ort aufzubewahren. In der über den Krystallen stehenden Flüssigkeit ist saures Oxydulsalz, wohl auch etwas Oxydsalz, aufgelöst enthalten. Bei dieser Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilber erfolgt die Oxydation des letztern nur allmählich auf Kosten des Sauerstoffs der Säure, daher sich das Salpetergas auch nur langsam entbindet und das Quecksilber sich nur zu Oxydul oxydirt. Das krystallisirte Salz ist neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul, aus 1 At. Oxydul, 1 At. Säure und 2 At. Wasser bestehend. In wenig Wasser ist es ohne Zersetzung löslich; bei mehr Wasser zerfällt es aber in ein saures auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz, welches letztere als ein weißes Pulver zurückbleibt. Das neutrale Salz wird in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser vollständig zu saurem Salz aufgelöst. Der Alkohol scheint nur wenig davon aufzulösen. Die Krystalle verwittern allmählich an der Luft, sie bedecken sich mit einem gelben Pulver und ein Theil der Säure entweicht. Das salpeters. Quecksilberoxydul hat eine ätzende Schärfe, seine verdünnte saure Auflösung schmeckt

herb metallisch und färbt die Haut, so wie andere thierische Substanzen, schwarz. Durch Zinnchlorür, so wie beim Erhitzen mit Zucker, wird die saure salpeters. Quecksilberoxydullösung desoxydirt, und metallisches Quecksilber scheidet sich aus. Die Auflösung ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und läßt auf hinreichenden Zusatz von Kochsalzauflösung oder Salzsäure alles Quecksilber als Calomel ausscheiden, so daß keine Spur von Quecksilberoxydul aufgelöst bleibt. Ätzende Alkalien und Kalkwasser schlagen daraus das Oxydul schwarz oder grünlich schwarz nieder, wobei jedoch manche Modifikationen statt finden. Die Krystalle geben, mit Kochsalz zusammengerieben, ein weißes Pulver, indem beide Salze ihre Bestandtheile austauschen, und Calomel gebildet wird.

Der officinelle Liquor hydrargyri nitrici oxydulati ist eine Auflösung des Oxydulsalzes in mit Salpeters. angesäuertem Wasser. Es werden zu dessen Bereitung 8 Theile krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul mit 1 Th. Salpeters. von 1,20 sp. G. in einer Schale zerrieben und so viel heißes dest. W. zugesetzt, daß eine Auflösung von 1,00—1,110 entsteht. Die Auflösung muß in einem verschlossenen Glas, dessen Boden mit etwas Quecksilber bedeckt ist, um die höhere Oxydation des Quecksilbers zu verhindern, aufbewahrt werden. Da indessen das metallische Quecksilber allmählich die freie Salpeters. zersetzt, so werden sich nach einiger Zeit Krystalle des neutralen Salzes aus der Flüssigkeit abscheiden. Der Liquor merc. Bellostii ist mit diesem Präparat ziemlich übereinstimmend. Er wird erhalten, wenn man 1 Theil krystallisirten Quecksilbersalpeter in 3 Th. dest. W. auflöst und die Auflösung filtrirt. Doch wird auch unter diesem Namen die mit einer Abkochung von adstringirenden Pflanzen versetzte Quecksilberauflösung verstanden.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul und dessen saure Auflösung kann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd verunreinigt seyn, wenn entweder die angewandte Salpetersäure zu concentrirt war, oder die Auflösung in einer höheren Temperatur erfolgte. In diesem Fall schlägt Kochsalzauflösung nur das Oxydul als Calomel nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt, mit Ätzlauge oder Kalkwasser versetzt, einen rothgelben Niederschlag von Quecksilberoxydhydrat.

Wenn überschüssiges metallisches Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in niedriger Temperatur lange in Berührung bleibt, so entsteht zwar anfangs auch krystallisirtes neutrales Oxydulsalz; bei längerer Einwirkung des Quecksilbers nehmen aber die Krystalle nach und nach eine andere Form an und verwandeln sich in ein basisch salpetersaures Oxydulsalz. Dieses Salz bildet große farblose durchsichtige Säulen; es verhält sich gegen Wasser wie das neutrale Salz, zerfällt nemlich, wie dieses, in eine saure auflösliche und eine andere basische unauflösliche Verbindung, wird aber ebenfalls in salpetersäurehaltigem Wasser vollständig zu einem sauren Salz aufgelöst. Von dem neutralen Salz unterscheidet es sich dadurch, daß es nicht, wie jenes, beim Zusammenreiben mit Kochsalz ein weißes Gemisch, sondern ein grünliches Pulver gibt, das aus Calomel und Oxydul besteht. Aufgegossene

Kali- oder Ammoniakflüssigkeit scheidet daraus schwarzes Oxydul ab. Es besteht aus 3 At. Oxydul, 2 At. Säure und 3 At. Wasser. Es gibt noch einige andere basische Verbindungen der Salpeters. mit dem Oxydul, deren Bestandtheilverhältnisse jedoch nicht mit Bestimmtheit erkannt sind; so scheidet sich eine dergleichen aus, wenn zu der sauren Auflösung des Oxydulsalzes nur wenig Ätzlauge gesetzt wird, indem erst durch einen Überschuß der letztern die Ausscheidung des reinen Oxyduls erfolgt. Diejenige basische Verbindung, welche sich durch Behandlung des neutralen oder des krystallisirten basischen Salzes mit Wasser bildet, ist weiß, pulverförmig und nur in salpetersaurem Wasser auflöslich. Kochendes Wasser verwandelt sie in eine noch mehr basische Verbindung, die eine gelbe Farbe besitzt und den Namen Turpethum nitricum erhalten hat. Alle salpetersauren Quecksilberoxydulsalze werden in der Hitze zersetzt, das Oxydul nimmt aus der Salpeters. noch ein Verhältniß Sauerstoff auf, verwandelt sich dadurch in Oxyd, und die Säure entweicht als salpetrige Säure, zum Theil auch als Salpetergas, bis zuletzt das Oxyd selbst in Sauerstoffgas und Metall zerfällt.

Wird Salpetersäure so lange mit Quecksilber gekocht, als noch eine Auflösung erfolgt, so wird der erste Antheil des Metalls auf Kosten der Säure oxydirt; es entweicht Salpetergas und es hat sich salpetersaures Quecksilberoxyd gebildet. Den Sauerstoff für den 2ten Antheil des aufgelösten Metalls gibt das Oxyd her; es entweicht kein Salpetergas und das ganze Salz ist salpetersaures Quecksilberoxydul. Nach Döbereiners Angabe (d. Handbuch d. ph. Chemie S. 659) enthält eine auf letztere Weise dargestellte Quecksilberauflösung neben dem salpetersauren Oxydulsalz auch noch ein basisches salpetrigsaures Quecksilberoxydulsalz aufgelöst. Es reduzirt sich nemlich beim längeren Erhitzen der Auflösung mit überschüssigem Quecksilber die Salpetersäure zum Theil zu salpetriger Säure, und das auf Kosten dieses Theils der Säure gebildete Oxydul vereinigt sich mit dem salpetrigsauren Quecksilberoxydul zu einem basischen salpetrigsauren Salze; eine solche Quecksilberauflösung eignet sich daher nicht zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate, und Ätzammoniak schlägt daraus nebst dem Oxydul auch metallisches Quecksilber nieder. Meyer machte aber schon früher die Beobachtung (Schweigg. Journal für Ch. u. Ph. 1. B. S. 26), daß eine sehr lange Zeit mit metallischem Quecksilber gekochte salpetersaure Quecksilberauflösung blos salpetersaures Quecksilberoxydul und kein anderes Quecksilbersalz enthalte, weshalb auch sehr verdünntes Ätzammoniak blos einen schwarzen Präcipitat daraus fällt und zugesetzte Salzsäure alles Quecksilber als Calomel ausscheidet, so daß in der überstehenden Flüssigkeit kein Quecksilber mehr enthalten ist.

Der Liquor hydrarg. nitric. ist eins der vorzüglichsten Reagentien auf Ammoniak, indem die von einer Substanz entwickelten Dämpfe, wenn sie auch nur eine Spur von Ammoniak enthalten, beim Hineinleiten in diese Flüssigkeit einen schwarzen oder grauen Niederschlag darin erzeugen. Er ist ferner nach Pfaff (Handb. d. analytischen Chemie. 1. B. S. 220) ein höchst empfindliches Reagens auf Salzsäure und Chlormetalle, und macht bei einer

100,000fachen Verdünnung einer Auflösung des Kochsalzes eine viel auffallendere Trübung, als das salpetersaure Silberoxyd; indeß gewinnt letzteres bei größerer Verdünnung wieder den Vorzug, indem bei einer 1,000,000fachen Verdünnung der Kochsalzlösung der Liq. hydrarg. nitr. gar keine Veränderung, die Silberauflösung dagegen ein eben noch bemerkliches Opalisiren bewirkt.

Ein aus Quecksilberoxydul, Salpetersäure und Ammoniak bestehendes Präparat ist unter dem Namen Hahnemanns auflösliches Quecksilber (Mercurius solubilis Hahnemanni, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum, Nitras ammoniacus cum oxydo hydrargyroso) als Arzneimittel aufgenommen worden. Es wurde von seinem Erfinder auf die Weise bereitet, daß er eine Auflösung des in der Kälte bereiteten Quecksilbersalpeters mit Kalkwasser fällte und den Niederschlag nach gehörigem Auswaschen mit Wasser in gelinder Wärme trocknete. Da der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen nur eine schiefergraue Farbe und nicht, wie Hahnemann angegeben, eine schwarze Farbe besitzt, so änderte er sein Verfahren dahin ab (S. Crells chem. Annalen II. S. 22), daß er statt des Kalkwassers Ammoniakflüssigkeit zu nehmen vorschrieb und davon zu der Quecksilberauflösung unter beständigem Umrühren mit einem neuen Tabakspfeifenstiel so lange zusetzte, bis eine herausgenommene Probe von der obenaufstehenden hellen Flüssigkeit keine schwarze Trübung mehr von dem Ammoniak erfuhr. Die Ätzammoniakflüssigkeit soll dazu aus 2 Pfund gebranntem Kalk mit Wasser zum Brei abgelöscht, und 1 Pfund Salmiak über dem Helm destillirt, und nur ein Pfund davon übergezogen werden. Mit Essigsäure übersättigt, dürfe sie sich mit Silbersalpeterlösung nicht trüben; daher auch die Destillation nicht weiter fortzusetzen sei.

Dieses Präparat hat eine Menge Versuche und Vorschriften veranlaßt, theils um es vortheilhafter zu bereiten, als nach der eben erwähnten Urvorschrift Hahnemanns und theils, um es jederzeit in gleicher Beschaffenheit zu erhalten; denn der Niederschlag kann je nach dem Grad der Verdünnung und nach der Menge des Fällungsmittels, so wie nach der Temperatur beim Trocknen rc., bald mehr, bald weniger grau gefärbt erscheinen. Nimmt man ein bestimmtes Gewicht ganz oxydfreies salpetersaures Quecksilberoxydul, löst dieses in einer bestimmten Menge dest. Wassers auf, dem nur so viel Salpetersäure zugesetzt ist, als zur vollkommenen Auflösung des Salzes erfordert wird (wodurch man die Entstehung eines zu großen Antheils salpeters. Ammoniaks verhütet, das auf den Niederschlag zersetzend einwirkt) und präcipitirt man mit einem bestimmten Quantum Ätzammoniakflüssigkeit von stets gleicher Stärke und gehörig verdünnt (wobei es zweckmäßig ist, nur so viel davon zuzusetzen, daß etwa ¼ des aufgelösten Quecksilbersalzes unzersetzt bleibt), so muß immer ein gleiches Präparat erhalten werden. Stolze hat folgende zweckmäßige Vorschrift zur Darstellung dieses Präparats gegeben: 8 Theile regelmäßig krystallisirtes Quecksilberoxydul übergieße man in fein geriebenem Zustande mit 1 Th. Salpetersäure von 1,250 sp. G. und 80 Th. siedenden dest. Wassers.

Waren sämmtliche Materialien rein, so wird nach einigem Umschütteln bald eine vollkommen klare Auflösung entstehen. Man läßt sie erkalten und setzt ihr dann 4 Theile Ätzammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. G. zu, die vorher mit 32 Unzen Wasser verdünnt worden ist, auf die Art, daß das Ammoniak nicht oben auf die Flüssigkeit gebracht wird, sondern unter den Flüssigkeits-Spiegel tritt, welches am besten durch eine weite Glasröhre, welche zugleich zum Umrühren dient, zu bewerkstelligen ist, und wodurch verhütet wird, daß an keinem Punkt der Flüssigkeit Überschuß von Ammoniak statt findet, wodurch sonst ein grauer Niederschlag entsteht. Der entstandene Präcipitat wird von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen getrennt, auf ein Filter gebracht, mehrmals mit reinem Wasser ausgelaugt, vermittelst Fließpapier von dem anhängenden Wasser möglichst befreit und bei gewöhnlicher Stubenwärme getrocknet. Das erhaltene Präparat ist von sammtschwarzer Farbe; sein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten Quecksilbersalzes. Aus der von dem schwarzen Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit fällt ferner zugesetztes Ammoniak ein Pulver von dunkelschiefergrauer Farbe, das aber eine andere Zusammensetzung hat, als das Hahnemannische Präparat, daher mit diesem nicht vermischt werden darf. Man scheidet daher, nachdem das Hahnemannische auflösliche Quecksilber aus der Flüssigkeit ausgefällt worden ist, das übrige Quecksilberoxydul durch Kalkwasser oder Ätzlauge daraus ab und verwendet es bei einer künftigen Arbeit.

Eine andere Vorschrift hat Pleischel (Baumgartners Zeitschr. für Physik B. III. S. 318) bekannt gemacht, die ebenfalls ein stets gleiches Präparat liefert. Man nimmt 2 Unzen Quecksilber, 4 Unzen reine Salpeters. von 1,670 sp. G. und läßt beide bei niedriger Temperatur (am besten im Keller) 8 Tage lang auf einander einwirken. Die entstandenen Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls werden mit kaltem dest. W. abgespühlt und getrocknet; sie betragen ungefähr 2 Unzen. Das Salz wird nun zu feinem Pulver zerrieben, in 50 Unzen dest. W. aufgelöst, welches mit 1 Drachme 40 Gran reiner verdünnter Salpetersäure angesäuert worden ist, und sollte die Solution nicht ganz hell ausfallen, so muß man sie vor der Präcipitation filtriren. Die Präcipitation geschieht mit 6 Drachmen Ätzammoniakflüssigkeit von 0,970 spec. G. auf die oben beschriebene Weise; der Niederschlag wird mit warmem Wasser von 30—40° C. ausgewaschen, im Schatten getrocknet und in einem verschlossenen Glase im Dunkeln aufbewahrt. Er beträgt gewöhnlich 5½ Drachmen. Beim Zugießen der Ammoniakflüssigkeit zur Auflösung der Quecksilberoxydulsalzauflösung entzieht das Ammoniak dem Salz die Salpetersäure, damit salpetersaures Ammoniak bildend und das dadurch in Freiheit gesetzte Quecksilberoxydul, einen Theil des gebildeten Ammoniaksalzes aufnehmend, fällt damit verbunden als salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak nieder. Enthält die Quecksilberauflösung außer Oxydul auch Oxyd, so entsteht gleichzeitig salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich als ein weißes Pulver vermengt mit dem schwarzen Doppelsalz ausscheidet und diesem eine graue Farbe ertheilt. Kommt das salpetersaure Quecksilber-

oxydul-Ammoniak mit Ammoniakflüssigkeit oder mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Ammoniak in Berührung, so wird das Oxydul in Oxyd und Metall zerlegt und dadurch das Präparat in ein schweres graues Pulver verwandelt, welches aus fein zertheiltem metallischen Quecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak besteht. Diese Zersetzung wird dadurch bewirkt, daß das salpetersaure Quecksilberoxyd-Ammoniak sich in einem Überschusse von Ammoniak auflöst, und daß das salpeters. Ammoniak eine größere Affinität zum Oxyd als zum Oxydul hat, weshalb letzteres bestimmt wird, in Oxyd und Metall zu zerfallen. Man darf daher bei der Darstellung des Hahnemannischen Präparats weder einen Überschuß von Ammoniak anwenden, noch dasselbe mit der Auflösung des gebildeten salpetersauren Ammoniaks lange in Berührung lassen. Es müssen ebenfalls aus diesem Grunde beide Flüssigkeiten, die Salzauflösung und das Ammoniak, hinlänglich verdünnt seyn, damit diese Zersetzung nicht herbeigeführt werde. Gießt man in eine Auflösung des salpetersauren Ammoniaks und salpetersauren Quecksilberoxyduls Ätzammoniakflüssigkeit, so scheidet sich metallisches Quecksilber aus und aus der überstehenden Flüssigkeit fällt Ätzkalilauge salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Das Hahnemannische Quecksilber ist ein Pulver von sammtschwarzer Farbe, ohne einen Stich ins Graue, und in welchem man, auch durch die Loupe betrachtet, kein metallisches Quecksilber erblicken darf. Es ist geruch- und geschmacklos und in Wasser unauflöslich; reibt man es aber mit Salmiakauflösung zusammen, so löst sich etwas davon auf, was aus der klarfiltrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff entdeckt werden kann; eben so verhält sich auch die Ätzammoniakflüssigkeit, die gleichfalls etwas von dem Präparat aufnimmt. Wird es mit Wasser befeuchtet in der Hand gerieben, so entstehen Quecksilberkügelchen. In verschlossenen Gefäßen der Hitze ausgesetzt, verflüchtigt es sich vollkommen unter Entwicklung von Sauerstoff, Ammoniak, Stickstoff und Wasser, wobei es ohne einen Sublimat zu geben, zu metallischem Quecksilber reduzirt wird. In heißer Essigsäure löst es sich mit Hinterlassung von nur wenigen Quecksilberkügelchen auf und fällt daraus als ein schwerauflösliches Salz beim Erkalten nieder. Mit Salpetersäure behandelt, hinterläßt es etwa den 4ten Theil seines Gewichts eines weißen Pulvers, das ein unlösliches salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak ist. In Salzsäure ist es unauflöslich, wird aber durch dieselbe in Calomel verwandelt. Ätzende Alkalien entwickeln aus unserm Präparat beim Zusammenreiben damit Ammoniak und Vitriolöl, beim Erwärmen Salpetersäure. Seine Bestandtheile sind 3 At. Quecksilberoxydul, 1 At. Ammoniak und 1 At. Salpetersäure (3 At. Oxydul und 1 At. salpeters. Ammoniak) und besteht in 100 aus Quecksilberoxydul 88,95, Ammoniak 2,46, Salpetersäure 7,32.

Ein gut bereitetes Präparat muß die angegebenen Eigenschaften besitzen; es darf nicht grau gefärbt seyn und kein metallisches Quecksilber eingemengt enthalten. Den Namen auflösliches Quecksilber hat es von seiner Auflöslichkeit in Essigsäure erhalten, wobei jedoch einige Metallkügelchen sich ausschei-

den, selbst wenn in demselben vorher durch die Loupe keine dergleichen wahrgenommen werden konnten. Von dem reinen Quecksilberoxydul unterscheidet es sich dadurch, daß beim Zusammenreiben desselben mit Ätzkali kein Ammoniak und durch Schwefelsäure keine Salpetersäure daraus entwickelt wird. Schwarzes Schwefelquecksilber, wenn solches dem auflöslichen Quecksilber Hahnemanns beigemengt seyn sollte, bleibt bei der Auflösung in Essigsäure zurück und gibt sich dadurch zu erkennen, daß es im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe und beim Sublimiren Zinnober gibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd (Hydrargyrum nitricum oxydatum). Löst man Quecksilber in der Wärme in Salpetersäure auf, und hat man gleiche Theile Quecksilber und Salpeters. von 1,20, die mit 3 Th. Wasser verdünnt wurde, genommen, so wird unter lebhafter Entwickelung von Salpetergas das Quecksilber sich vollständig auflösen und salpetersaures Quecksilberoxyd gebildet werden. Wird eine Probe der Auflösung von zugetröpfelter verdünnter Salzsäure noch weißlich getrübt oder gefällt — ein Zeichen, daß die Auflösung noch einen Antheil Oxydulsalz enthält — so setzt man noch etwas Salpeters. hinzu und erhitzt aufs neue, bis jene Reaction mit Salzsäure nicht ferner mehr statt findet. Es kann auch das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Erhitzen mit Salpetersäure in das Oxydsalz übergeführt werden, und gleichfalls entsteht diese Verbindung durch Auflösen des rothen Quecksilberpräcipitats in Salpetersäure. Der officinelle Liquor hydrargyri nitrici oxydati wird nach Vorschrift der Preuß. Pharmacop. auf die Weise bereitet, daß man 1 Unze rothes Quecksilberoxyd (rothen Präcipitat) in der erforderlichen Menge Salpeters. von 1,20 auflöst und der Auflösung so viel destill. Wasser zusetzt, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 8 Unzen beträgt.

Die Auflösung des salpeters. Quecksilberoxyds ist klar und farblos; sie färbt die Haare und andere thierische Stoffe roth; schmeckt sehr scharf und ätzend und kann durch Abdampfen bis zu dem sp. G. von 3,47 gebracht werden, ohne daß sie krystallisirt. Bei noch weiterer Concentration schießt aber daraus ein Salz in durchsichtigen farblosen Säulen oder Nadeln an, welches aber nicht neutrales, sondern basisch salpetersaures Salz ist und aus 2 At. Quecksilberoxyd, 1 At. Salpetersäure und 2 At. Wasser besteht. Ein neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd im festen Zustande existirt nach Mitscherlich nicht. Das krystallisirte Salz wird an der Luft feucht und durch Wasser in ein im Wasser auflösliches saures und in ein zurückbleibendes überbasisches Salz zersetzt; in sehr verdünnter Salpetersäure löst es sich vollständig zu einem sauren Salze auf. Durch Kochen mit Wasser läßt sich beinahe alle Säure daraus wegnehmen, und es bleibt scharlachrothes Quecksilberoxyd zurück. Wird das krystallisirte Salz mit Kochsalz zusammengerieben und mit Wasser übergossen, so verwandelt es sich in rothes Quecksilberoxyd und in Sublimat. Es detonirt auf glühenden Kohlen; nur muß es recht trocken seyn, wenn das Verpuffen merklich werden soll. Wird es mit etwas Phosphor gemengt und mit einem heißen Hammer geschlagen, so detonirt es heftig, und das Quecksilber wird reduzirt.

Der Liq. hydrargyr. nitr. oxydat. enthält das salpetersaure Quecksilberoxyd als saures Salz; bei starker Verdünnung mit Wasser fällt ein basisches Salz daraus nieder, das um so mehr beträgt, je concentrirter der Liquor ist, und je weniger die Säure vorwaltet. Feuerbeständige ätzende Alkalien und das Kalkwasser bringen darin einen rothgelben Niederschlag, Ammoniakflüssigkeit aber einen weißen hervor. Letzterer, der sich in einem Übermaße von Ammoniak wieder auflöst und beim Verdunsten dieser Auflösung sternförmige Krystalle bildet, besteht aus Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd. Das unter dem Namen von Wards weißen Tropfen bekannte Medikament besteht aus einer Auflösung dieses 3fachen Salzes in Rosenwasser.

Wenn die salpetersaure Quecksilberoxydauflösung Quecksilberoxydul enthält, so wird daraus durch Kochsalz Calomel gefällt. War die Salpetersäure mit Salzsäure verunreinigt, so hat sich dann auch Quecksilberchlorid gebildet, in welchem Falle Silbersalpeter Chlorsilber ausfällt. Schwefelsäure wird durch Barytsalpeter angezeigt.

Acidum oxalicum. Acidum sacchari. Sauerkleesäure. Kleesäure. Zuckersäure.

Die Kleesäure trifft man im freien Zustande nur in den Haaren der Kichererbsen (Cicer arietinum) mit etwas Äpfel- und Essigsäure verbunden, an. In sehr vielen Pflanzen kommt sie an Kali oder an Kalkerde gebunden vor, am häufigsten als saures kleesaures Kali (Sauerkleesalz) in mehreren Arten von Oxalis und Rumex, dann als kleesaure Kalkerde in den Wurzeln der Rhabarber, Tormentill, Bistorta u. a. m., vorzüglich aber in sehr bedeutender Menge in den Borkenflechten. Auch manche Blasensteine enthalten Kleesäure, und selbst im Mineralreiche findet sie sich mit Eisenoxyd verbunden in dem Humboldtit. Sie bildet sich bei Einwirkung der Salpetersäure und auch beim Einwirken des Ätzkalis und Ätznatrums auf die meisten organischen Substanzen, so wie nach Liebig beim Glühen des kohlensauren Kalis mit Kohle in verschlossenen Gefäßen. Um die Kleesäure rein zu erhalten, wird sie entweder aus dem Sauerkleesalze abgeschieden oder aus Zucker, Stärkmehl u. dgl. erzeugt. Ihre Darstellung geschieht nach folgenden Methoden.

1.) Man neutralisire eine heiße Auflösung des Sauerkleesalzes mit Kali oder Ammoniak, setze dann eine Auflösung von Bleizucker so lange hinzu, als ein weißer Niederschlag (kleesaures Bleioxyd) entsteht. Die über dem Niederschlag stehende essigsaure Kalianflösung (oder bei Sättigung mit Ammoniak auch dabei essigs. Ammoniak enthaltende Flüssigkeit) wird abfiltrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen, auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet. Letzterer wird hierauf mit ⅓ seines Gewichts Vitriolöl, welches vorher mit 12 Th. Wasser verdünnt worden, in einem Kolben 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt, wobei durch einfache Wahlverwandtschaft unauflösliches schwefels. Bleioxyd entsteht, die Kleesäure aber von dem W. aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Filtriren von dem schwe-

fels. Bleioxyd getrennt, letzteres einigemal mit dest. Wasser gut abgelaugt, die klare Lauge langsam abgedampft, von den nach dem Erkalten derselben angeschossenen Krystallen abgegossen, neuerdings abgedampft und dieses Verfahren so lange wiederholt, als noch Krystalle sich bilden. Es ist jedoch, ehe man die Flüssigkeit zur Krystallisation befördert, vorher erst eine kleine Probe derselben mittelst Chlorbariumauflösung auf Schwefelsäure und mittelst Schwefelwasserstoffammoniak auf Bleioxyd zu prüfen; bei Gegenwart der ersten muß dann die gesammte Flüssigkeit noch mit etwas kleesaurem Bleioxyd digerirt werden, und ist Bleioxyd vorhanden, so muß man so lange Schwefelwasserstoffgas einströmen lassen, bis kein schwarzer Präcipitat mehr erscheint.

2.) Man erhitze in einer Retorte 4 Th. Zucker mit 24 Theilen Salpetersäure von 1,120 so lange mäßig, als noch eine Zersetzung der Säure durch Entbindung von Salpetergas und salpetriger Säure zu bemerken ist. Nun gieße man die zurückbleibende Flüssigkeit noch warm aus der Retorte in eine flache Schale, wo beim Erkalten der Flüssigkeit die Kleesäure sich in nadelförmigen oder prismatischen Krystallen ausscheiden wird. Durch wiederholtes Abdampfen und Abkühlen der von den Krystallen abgegossenen Lauge krystallisirt noch mehr Kleesäure aus, bis zuletzt nur eine dicke unkrystallisirbare Mutterlauge zurückbleibt, die größtentheils aus einer eigenen Säure (Äpfelsäure?), zum Theil aber auch noch aus etwas Kleesäure und Salpetersäure besteht. Setzt man derselben noch 6 Th. Salpeters. zu, und wiederholt man das oben beschriebene Verfahren, so verwandelt sie sich fast ganz in Kleesäure. Die erhaltene Kleesäure ist gewöhnlich nicht ganz weiß, auch mit etwas Salpeters. verunreinigt; man läßt sie daher an einer warmen Stelle eine Zeit lang liegen, wo die Salpetersäure verfliegt, löst sie dann aufs neue in Wasser und krystallisirt sie. Die Salpetersäure kann man auch dadurch entfernen, daß man die Kleesäure in verdünntem Alkohol auflöst und aus der Auflösung die Säure durch langsames Verdunsten an einem mäßig warmen Ort krystallisiren läßt.

Beim Erhitzen der Salpetersäure mit Zucker gibt die erstere einen Theil ihres Sauerstoffs an den Zucker, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ab; Stickstoffoxydgas, salpetrige Säure und Kohlensäure entweichen und Wasser und Kleesäure werden gebildet, indem nur ein Theil der Kohle sich mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, der Wasserstoff aber ganz zu Wasser oxydirt wird. Ein kleiner Antheil Zucker verwandelt sich aber gleichzeitig durch eine partielle Oxydation in Äpfelsäure, die dann bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure gleichfalls in Kleesäure übergeht. Nach Körner (Erdmanns Journal VIII. S. 224) gibt Kartoffelstärke bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure eine ansehnliche Menge reiner Kleesäure. Es kommt sehr viel darauf an, daß man bei der Verwandlung des Zuckers oder der Stärke in Kleesäure weder zu viel noch zu wenig, weder zu starke noch zu schwache Salpeters., dann weder zu viel noch zu wenig Wärme anwende, weil im ersten Fall die schon gebildete Kleesäure in Kohlensäure verwandelt davon geht, im 2ten Fall aber statt derselben blos Äpfelsäure er-

halten wird. Das Abdampfen der Kleesäurelauge ist auch nicht bei zu heftigem Feuer vorzunehmen, indem mit den Wasserdämpfen sonst viel Kleesäure entweicht, wie dies die reizenden Wirkungen dieser Dämpfe auf die Augen und auf die Nase beweisen. Die Kleesäure läßt sich auch aus den Borkenflechten, die viel kleesauren Kalk enthalten, mit Vortheil darstellen. 100 Th. der getrockneten und gepulverten Variolaria communis werden mit 30 Th. Vitriolöl, die mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt wurden, ½ Stunde gekocht, dann die Flüssigkeit noch heiß filtrirt, letztere verdunstet und an einen kühlen Ort gestellt. Es schießt daraus anfangs Gyps an, dann später Kleesäure, die durchs Umkrystallisiren zu reinigen ist. Als Nebenprodukt wird jetzt die Kleesäure in einigen Vitriolölfabriken in Frankreich gewonnen. Es wird nemlich der Schwefel für sich in der Bleikammer verbrannt und in besondern Gefäßen Salpeters. mit Rohzucker erhitzt. Das entstandene Salpetergas, welches sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure verwandelt, bewirkt die Umänderung der schwefeligen Säure durch Abgabe von Sauerstoff in Schwefel, während der Zucker in Kleesäure übergeht.

Die Kleesäure krystallisirt in 6seitigen, durchsichtigen Säulen, bei sehr langsamem Abdampfen in Tafeln, bei sehr schnellem Erkalten in Nadeln von 1,507 sp. G., die an der trockenen Luft verwittern und dabei 0,28 an Gewicht verlieren, aber doch noch 0,14 Wasser behalten, welches zum Bestehen dieser Säure nothwendig ist, daher sie dasselbe nur bei ihrer Verbindung mit einer Salzbasis fahren läßt. Die krystallisirte Kleesäure besteht daher aus 1 At. Säure, 1 At. Hydratwasser und 2 At. Krystallwasser. Die an warmer Luft zerfallenen Krystalle nehmen, an der Luft liegend, das abgegebene Wasser in kurzer Zeit wieder auf und bilden, mit Wasser übergossen, unter bedeutender Erhitzung einen Teig. Wird der Kleesäure alles Wasser entzogen, so zerfällt sie in gleiche Raumtheile Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Dies ist der Fall, wenn sie mit Vitriolöl zusammenkommt, wo sich unter Aufbrausen die genannten Gasarten entwickeln. Döbereiner betrachtet sie daher als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlensäure und Kohlenoxyd, oder, was dasselbe ist, aus 1 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt. In der Kleesäure ist demnach der Kohlenstoff gerade mit der Hälfte mehr Sauerstoff, als in dem Kohlenoxydgas, und mit der Hälfte weniger, als in der Kohlens., verbunden. Wegen dieser bloß binären Zusammensetzung, so wie wegen des Vorkommens im Mineralreiche, gehört die Klees. im strengsten Sinne nicht zu den Pflanzensäuren. Erwärmt man die krystallisirte Kleesäure rasch, so schmilzt sie bei 98° zu einer klaren Flüssigkeit, welche, etwas stärker erhitzt, sich zersetzt, zum Theil aber sich unverändert verflüchtigt. Bei allmählicher Erwärmung läßt sie zuerst 2 At. Wasser fahren und sublimirt sich dann größtentheils ohne Zerstörung als Hydrat. Gehen ihre Dämpfe durch ein heißes Rohr, so wird sie vollständig zersetzt. Die Kleesäure ist geruchlos, übertrifft aber an saurem Geschmack alle andern Pflanzensäuren, indem 1 Th. schon 3000 Th. Wasser merklich sauer macht. Auf die organischen Pigmente wirkt sie zerstörend ein, innerlich genommen äußert sie schon in Dosen von ¼ bis

1 Loth giftige Wirkungen (weil die Klees. wegen ihrer großen Affinität zum Kalk die Substanz des Magens zerstört). Die Krystalle lösen sich unter einem ganz eigenthümlichen Knistern in größerer Menge in heißem, als in kaltem Wasser; von dem letzteren bedürfen sie bei gewöhnlicher Temperatur ihr 8faches Gewicht. Sie sind auch in Alkohol löslich. Ihre Auflösung röthet das Lakmus stark. Zu den Basen hat die Kleesäure eine starke Verwandtschaft, so daß ihr im allgemeinen nur die Schwefelsäure vorgeht. Bei der Kalkerde behauptet aber die Kleesäure den Vorrang, indem sie sogar aus gypshaltigem Wasser kleesaure Kalkerde niederschlägt. Sie dient daher als Reagens auf die in Wasser aufgelösten Kalksalze. Hält man z. B. nur einen ganz kleinen Krystall von Kleesäure über der Oberfläche gemeinen Trinkwassers so schwebend, daß es mit ihm in Berührung kommt, so zeigt sich unmittelbar unter demselben eine weiße Wolke, indem sich die kleine Menge der aufgelösten Säure augenblicklich mit der im Wasser befindlichen Kalkerde zu der unauflöslichen klees. Kalkerde verbindet. Letztere wird aber von Salpeter- und Salzsäure unzersetzt aufgelöst. Durch einen großen Überschuß von Schwefelsäure kann jedoch die kleesaure Kalkerde zum Theil zerlegt und Kleesäure ausgeschieden werden, weil in diesem Fall durch die größere Masse von Schwefels. die Verwandtschaft der Kleesäure zur Kalkerde geschwächt wird. In verdünnter Vitriolsäure löst sie sich ohne Veränderung ihrer Eigenschaften auf, von der Salpeters. erleidet sie dagegen beim anhaltenden Erhitzen damit eine Zerstörung. Flüchtige und ätherische Öle nehmen die Kleesäure ebenfalls auf; Äther aber nur schwer. Ihre wässerige Auflösung entzieht den Hyperoxyden ihren überschüssigen Sauerstoff und verwandelt sich völlig in Kohlensäure.

Mit den Basen bildet die Kleesäure eigne Salze, die in der Glühhitze, in welcher ihre Säure zerstört und fortgetrieben wird, die Basis gewöhnlich im kohlensauren Zustande zurücklassen. In Rücksicht auf das Kali zeigt sie gleich der Weinsteinsäure das Bestreben, sich mit ihm im Verhältnisse des Sauerkleesalzes zu verbinden, daher letzteres niederfällt, wenn man in eine Auflösung der Kleesäure kohlensaure Kaliauflösung tropfenweise eingießt. Die reine Kleesäure hinterläßt, der Hitze ausgesetzt, keinen kohligen Rückstand, wie dies bei der Weinsäure der Fall ist; sie wird auch an der Luft nicht feucht und der in ihrer Auflösung auf zugesetzte Barytsalpeterauflösung entstandene Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure völlig auflöslich. Hängt ihr noch Salpetersäure an, so ist sie nicht nur im Wasser weit löslicher, sondern besitzt auch dem Geruch nach Salpetersäure.

Kali bi-oxalicum. Bioxalas kalicus cum aqua. Sal acetosellae. Saures kleesaures Kali. Sauerkleesalz. Kleesalz.

Das Sauerkleesalz trifft man völlig gebildet in mehreren Pflanzen, z. B. in verschiedenen Arten von Oxalis, Rumex ꝛc. an. An den Orten, wo diese

Pflanzen häufig wachsen, z. B. in der Schweiz, dem Schwarzwalde, in dem thüringer Walde ꝛc. wird dasselbe im Großen bereitet. Die frischen Kräuter werden zerstampft und ausgepreßt; der erhaltene Saft wird zum Kochen erhitzt, damit sich der grüne Stoff mit dem Eiweisstoff abscheide, dann in eine hölzerne Butte gebracht und etwas Thon zugesetzt. Hat sich der Saft nach einigen Tagen geklärt, so wird er von dem Bodensatz klar abgegossen, in einem kupfernen Kessel bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, dann in hölzernen Gefäßen an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Das Kleesalz schießt in braunen Krystallen an, die durch öfteres Umkrystallisiren gereiniget werden müssen, bis sie völlig farblos erscheinen. Man benutzt vorzüglich Oxalis acetosella zur Darstellung des Kleesalzes, von welchem 50 Pfund im frischen Zustande 25 Pfund Saft, und diese 2½ Unze reines Salz gegeben haben. Das Kleesalz läßt sich auch künstlich darstellen, wenn zu der Auflösung der aus Zucker oder Stärke bereiteten Kleesäure so lange eine Pottaschenauflösung in kleinen Antheilen gegossen wird, als ein Niederschlag, der aus kleinen Krystallen besteht, erfolgt. Dabei ist aber Sorge zu tragen, daß nicht zu viel Pottaschenauflösung zugesetzt werde, weil sonst ein Theil der erzeugten Krystalle verschwindet und neutrales kleesaures Kali sich bildet. Das niedergefallene Salz ist hierauf in Wasser aufzulösen und in regelmäßige Krystalle zu bringen. Sättigt man von einer beliebigen Menge in Wasser aufgelöster Kleesäure die eine Hälfte mit kohlensaurer Kalianflösung, vermischt die entstandene neutrale Salzauflösung mit der andern Hälfte Kleesäure und verdunstet bis zum Krystallisationspunct, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit ebenfalls reines Kleesalz. Sehr viele organische Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Sägespäne, Zucker, Stärke, Weinsäure, Papier ꝛc. verwandeln sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in Kleesäure, so daß auch auf diesem Wege Kleesalz gebildet werden kann. Man erhitze nach Geyer (dessen Magazin B. 30 S. 81) ½ Unze Papierschnitzel mit 4 Unzen verdünnter Ätzlauge in einem eisernen Löffel unter fleißigem Umrühren zum Kochen, verdampfe Alles zur Trockne, verstärke die Hitze bis zum Verkohlen der Masse, erkennbare Glühhitze jedoch vermeidend, löse hierauf den Rückstand in Wasser, filtrire die Auflösung und befördere dieselbe zur Krystallisation. Das so gewonnene neutrale kleesaure Kali kann leicht in das saure Salz (Kleesalz) verwandelt werden, dadurch, daß man es in der kleinsten Menge kalten Wassers auflöst und die Auflösung mit so viel mäßig starker Salzsäure vermischt, als zur Sättigung der Hälfte des in dem neutralen Salze enthaltenen Kalis erforderlich ist. Der größte Theil des dadurch gebildeten sauren Salzes scheidet sich gleich anfangs klein krystallinisch aus, und der aufgelöst bleibende Theil desselben schießt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in größern Krystallen an. Das entstandene Chlorkalium bleibt in der Mutterlauge zurück.

Das Kleesalz ist weiß, krystallisirt in kurzen undurchsichtigen 4seitigen Säulen, welche luftbeständig sind, schmeckt sauer bitterlich und verursacht, wenn es als Staub in die Nase steigt, einen starken Reiz zum Niesen. Das schönste Kleesalz kommt aus der Schweiz und dem Schwarzwald in großen

weißen Krystallen. Das in Thüringen und auf dem Harz bereitete Kleesalz ist nicht so weiß, und seine Krystalle sind kleiner. Es ist im kalten Wasser schwer auflöslich (1 Th. erfordert an 40 Th. W.), leichter im kochenden, wovon 6 Theile einen Theil Salz auflösen. Das schweizerische Kleesalz ist in Wasser leichter löslich, als das aus Thüringen kommende Salz. Alkohol nimmt nur wenig davon auf. Die wässerige Auflösung röthet Lakmus und den Veilchensaft. Auf glühenden Kohlen gibt es einen sauren, stechenden Rauch, verkohlt aber nicht. Es zerfällt in einem Destillirgefäß bis zum anfangenden Glühen, erhitzt in Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas, Wasser und kohlens. Kali, ohne daß sich empyreumatisches Öl bildet, noch Kohle abgeschieden wird. Gegen rauchendes Vitriolöl verhält sich das Kleesalz, wie die Kleesäure selbst, die Vitriolsäure entzieht ihm sein Kali und sein Krystallwasser, wodurch die Kleesäure abgeschieden und zugleich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas verwandelt wird. Die Auflösung des Kleesalzes trübt gleich der Kleesäure die in Wasser aufgelösten Kalksalze und schlägt daraus kleesaure Kalkerde nieder.

Das Kleesalz soll mit saurem schwefelsauren Kali und mit Weinstein verfälscht vorkommen. Ersteres ist in der Auflösung daran zu erkennen, daß Blei- oder Barytsalze einen Niederschlag erzeugen, der in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist. Der Geschmack eines solchen verfälschten Salzes ist auch mehr herb zusammenziehend, die Krystalle sind kleiner, und das Salz wird in der Hitze nicht zerstört. Das Daseyn des Weinsteins offenbart sich beim Glühen des Salzes durch den aufsteigenden brenzlichsauren Geruch und durch Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, indem das unverfälschte Kleesalz hierbei nur einen hellgrauen alkalischen Rückstand hinterlassen darf.

Das neutrale kleesaure Kali entsteht durch Sättigung der Auflösung des Kleesalzes mit kohlensaurem Kali im Überschuß, Abdampfen der Salzlauge bis zum Krystallisationspunkt. In der Kälte krystallisirt daraus das neutrale Salz, welches in Wasser weit auflöslicher ist, als das saure kleesaure Kali. Starke Säuren entziehen der Auflösung des neutralen Salzes die Hälfte des Kalis, verwandeln es dadurch wieder in das saure Salz, welches sich, ist die Auflösung nicht zu sehr verdünnt, in kleinen Krystallen ausscheidet.

Das neutrale sauerkleesaure Kali ist ein vorzügliches Reagens, um in einer Flüssigkeit die kleinste Menge Kalk zu entdecken, und diesen von der Bittererde zu trennen. Der niederfallende sauerklees. Kalk ist fein pulverig und löst sich in Säuren nur unvollkommen auf, doch wird die Empfindlichkeit des Reagens durch freie Säure um vieles geringer. Auch für Blei ist das sauerkleesaure Kali ein sehr empfindliches Reagens, das es selbst bei großer Verdünnung der Bleiauflösungen durch eine weiße Trübung anzeigt.

Das sauerkleesaure Kali-Ammoniak, welches erhalten wird, wenn man eine Auflösung des Sauerkleesalzes mit zugesetzter Ätzammoniakflüssigkeit sättigt, ist ebenfalls ein sehr geschätztes Reagens und verhält sich hierin dem Kalisalz ähnlich. Es zeigte selbst $\frac{1}{512000}$ in einer Flüssigkeit enthaltenen Kalk-

salzes durch eine geringe Trübung noch an, in welcher das Sauerkleesalz selbst nach ½ Stunde keine Anzeige auf Kalk mehr gab. (L. A. Buchner Versuche über das Verhalten der Aufl. chem. Stoffe zu Reagentien. 1834. S. 36.)

Acidum phosphoricum. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure findet sich in allen 3 Reichen der Natur verbreitet, am häufigsten im Thierreiche, jedoch fast stets an Basen gebunden, und nicht selten dürfte auch blos ihre Grundlage in Verbindung mit andern Substanzen vorkommen. Die Grundlage der Knochen besteht größtentheils aus phosphorsaurer Kalkerde; der Urin enthält sowohl freie Phosphors., als auch phosphorsaures Natrum und phosphorsaures Ammoniak; beide Salze lassen sich daraus krystallisirt darstellen, und wahrscheinlich gibt es keinen thierischen Theil, der nicht eine phosphors. Verbindung enthält.

Die Bereitungsarten der Phosphorsäure zerfallen in 2 Classen, nemlich in jene, wobei sie durch Oxydation des Phosphors erzeugt, und in jene, wobei die schon vorhandene und an eine Basis gebundene Säure aus ihrer Verbindung abgeschieden wird.

Die Oxydation des Phosphors zur Phosphorsäure kann geschehen: 1.) durch rasches Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft, 2.) durch langsames Verbrennen desselben in atmosphärischer Luft und 3.) durch Salpetersäure.

Bereitung der Phosphorsäure. a.) Durch schnelles Verbrennen des Phosphors. Man bringe gut abgetrockneten Phosphor auf eine Schüssel von Steingut, entzünde denselben mit einem glühenden Eisendraht und stürze nun sogleich eine große, vorher erwärmte Glasglocke über den brennenden Phosphor auf die Schüssel. Anfangs trübt sich die in der Glocke enthaltene Luft schwach, die Trübung nimmt aber schnell zu, die ganze Glocke erscheint bald darauf mit einem von der Flamme des brennenden Phosphors beleuchteten Rauche erfüllt, und endlich beginnt im ganzen Glockenraume ein Schnee in ziemlich großen Flocken zu fallen, wobei sich die Luft wieder aufhellt, so daß die Flamme des Phosphors durch den dicht fallenden Schnee hindurchdringt. Nach Beendigung des Processes findet sich die entstandene, wasserleere Phosphorsäure in blendend weißen Flocken auf der Schüssel angehäuft, die schnell in ein trockenes Glas gefüllt und vor dem Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt werden müssen. Hat die Glocke 12 bis 15 Maas Inhalt, so lassen sich 30 Gran Phosphor auf einmal verbrennen, ohne daß es nöthig ist, frische Luft unter die Glocke treten zu lassen. Sind die Gefäße fast erkaltet, so kann man das Verbrennen einer neuen Quantität Phosphors bewerkstelligen und damit so lange fortfahren, bis die verlangte Quantität Säure erzeugt worden ist. 100 Gran Phosphor nehmen hierbei an 128 Gr. Sauerstoff auf.

b.) Durch langsames Verbrennen. Man nehme eine beliebige Menge offener Glasröhren, deren untere Öffnung etwas zusammengezogen

ist, bringe in jede dieser Röhren eine Stange Phosphor und stelle die sämmtlichen Glasröhren in einen weiten Trichter neben einander. Man stelle den Trichter in die Mündung einer reinen Flasche, setze diese in ein Wassergefäß, bedecke den Trichter mit einer Glastafel oder stürze über das Ganze eine gläserne Glocke, die oben eine Öffnung hat, damit der freie Zutritt der Luft nicht gehindert ist und stelle den ganzen Apparat an einen kühlen Ort, z. B. im Sommer in den ungeheitzten Kamin eines Ofens, im Winter in den Keller. Der Phosphor wird allmählich zerfließen, die Flüssigkeit in die Flasche tröpfeln und sich daselbst ansammeln. Wenn der Phosphor ganz zerflossen ist, so wird man ohngefähr von jeder Unze Phosphor 4 Unzen flüssige Säure erhalten haben. Die erhaltene Säure ist aber ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure (welche letztere eine niedrigere Stufe der Oxydation des Phosphors ist, als die Phosphorsäure), und muß daher zur Umwandlung der darin befindlichen phosphorigen Säure in Phosphorsäure mit Salpetersäure behandelt werden. Zu diesem Zweck ist sie mit der Hälfte ihres Gewichts Salpetersäure von 1,25 sp. G. zu versetzen und das Gemisch so lange zu sieden, bis keine rothen Dämpfe mehr entstehen und der knoblauchartige Geruch der phosphorigten Säure völlig verschwunden ist. Die phosphorigte Säure entzieht hierbei der Salpetersäure einen Theil des Sauerstoffs, verwandelt sich in vollkommene Säure, und die übrige Salpeters. entweicht unter dem Kochen. Man verdampfe hierauf die gewonnene Säure in einer Retorte bis zur Syrupsconsistenz und zuletzt vollends bis zur Trockne in einer Porcellanschale. Wird die trockne Säure in 4 Theilen dest. W. aufgelöst, so erhält man die flüssige, concentrirte Phosphorsäure (Acidum phosphoricum purum liquidum); erhitzt man sie aber in einem Schmelztiegel bis zum Rothglühen, so kommt sie in feurigen Fluß und erstarrt, auf ein Blech ausgegossen, zu einer durchsichtigen, glasähnlichen Masse, die den Namen Phosphorglas oder verglaste Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale) erhalten hat.

Schneller erfolgt die Verwandlung des Phosphors in Säure, wenn man auf den Boden einer flachen Porcellanschale gröblich zerstoßenes Glas ausbreitet, so daß es denselben 1 Zoll hoch bedeckt, dann nur so viel dest. Wasser hinzu gießt, daß es nicht über dem Glase steht, hierauf eine beliebige Menge Phosphorstangen, jede etwa 1 Zoll weit von der andern, auf das Glas legt, eine tubulirte Glocke über den Phosphor stürzt und das Ganze in einen Keller stellt. Der Phosphor oxydirt sich, und ist er gänzlich zerflossen, so bringe man das Glas nebst der sauren Flüssigkeit auf ein Filter, wasche es so lange mit dest. Wasser aus, bis dieses nur noch schwach säuerlich schmeckt und behandle nun die gesammte, filtrirte Flüssigkeit auf die angegebene Art mit Salpetersäure.

c.) Durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure. Man bringe 1 Unze Phosphor in ein grünes Glas oder Kolben, welche Gefäße geräumig genug sind, um von den darin zu behandelnden Stoffen kaum zur Hälfte gefüllt zu werden, übergieße ihn mit 13 Unzen Salpetersäure von

1,20, stelle das Gefäß mit seinem Inhalt in eine eiserne Schale mit Sand und erwärme es am besten mit einer Spirituslampe gelinde. Zuerst entwickeln sich farblose, nach Phosphorwasserstoff riechende Dämpfe, dann folgen mit steigender Temperatur rothe Dämpfe von salpetriger Säure. Hat die Einwirkung der Salpetersäure nachgelassen und sich aller Phosphor aufgelöst, so gieße man die Flüssigkeit in eine Abrauchschale von Porcellan, wo nun das fernere Verdampfen von Wasser und Salpetersäure bei mäßiger Hitze ruhig erfolgt, unter fortdauernder Verbreitung des Geruchs von Phosphorwasserstoff. Wenn etwa noch 8 Unzen Flüssigkeit übrig sind, füllt sich plötzlich das Gefäß mit dunkelrothen Dämpfen, was so lange anhält, als noch phosphorige Säure und Salpetersäure vorhanden sind. Hat diese Erscheinung nachgelassen und entstehen jetzt bei Hinzumischen einer neuen Quantität Salpetersäure noch rothe Dämpfe, so muß nun so lange davon in kleinen Quantitäten zugesetzt werden, bis solche nicht mehr entstehen, wo dann die vollständige Oxydation des Phosphors vollendet ist. Zur vollständigen Entfernung der noch vorhandenen Salpetersäure muß die Phosphorsäure so lange erhitzt werden, als durch den Geruch oder durch ein mit Ätzammoniak befeuchtetes Glasstäbchen Salpetersäure zu bemerken ist. Wendet man eine stärkere Salpeters. zur Oxydation des Phosphors an, so darf der Phosphor nur in kleinen Stückchen zugesetzt werden und erst dann ein neuer Zusatz geschehen, wenn das Vorige aufgelöst worden, da sonst die Einwirkung zu heftig erfolgt und sich der Phosphor entzünden würde.

Die Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff ist so groß, daß er denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft anzieht und sich damit unter Lichtentwickelung verbindet. Die Oxydation des Phosphors erfolgt aber hierbei nicht vollständig, sondern die entstandene Säure ist ein Gemenge von vollkommener Phosphorsäure und phosphoriger Säure, die im Momente ihrer Bildung aus der Luft Wasser anzieht und zu einer dicken klebrigen Flüssigkeit zerfließt. Durch die nachfolgende Behandlung mit Salpetersäure wird sie dann, indem die Salpetersäure Sauerstoff an die phosphorige Säure abtritt, vollkommen oxydirt. In höherer Temperatur ist aber die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff so gesteigert, daß er beim raschen Verbrennen gleich die zu seiner vollkommenen Säuerung erforderliche ganze Quantität Sauerstoff aufnimmt. — Bei Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure in der Wärme oxydirt sich der Phosphor auf Kosten der Säure, jedoch anfangs nur zur phosphorigen Säure, die in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, während sich Salpetergas in Menge entwickelt, welches aber beim Entweichen in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch den Sauerstoff derselben wieder in salpetrige Säure umgewandelt wird, die in rothen Dämpfen entweicht. So wie nun aber die Flüssigkeit durch Abdampfen bis auf einen gewissen Grad concentrirt ist, erfolgt durch die noch vorhandene Salpetersäure die vollständige Oxydation der phosphorigen Säure in Phosphorsäure, daher von neuem sich rothe Dämpfe entwickeln, welche so lange sich erzeugen, bis alle phosphorige Säure oxydirt worden ist.

Der meiste jetzt im Handel vorkommende Phosphor ist mit Arsenik verunreiniget, wo dann die aus einem solchen arsenikhaltigen Phosphor dargestellte Säure arsenige oder Arsenikſäure aufgelöst enthält. Eine solche Phosphorsäure erhält durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas binnen einigen Stunden oder auch sogleich, wenn arsenige Säure vorhanden ist, eine gelbliche Trübung, und ein gelber Niederschlag fällt nach längerer Zeit zu Boden. Auf folgende Weise kann der Arsenikgehalt aus der Phosphorsäure entfernt und solche zum medizinischen Gebrauch geschickt gemacht werden. Die aus 1 Unze Phosphor erhaltene Säure wird mit 12 Unzen dest. W. verdünnt und so lange Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Die Flüssigkeit bleibt hierauf so lange ruhig stehen an einem warmen Ort, bis sich der gebildete Schwefelarsenik abgeschieden hat; doch ist sehr darauf zu sehen, daß die Wärme nicht dem Siedpunkt nahe kommt, indem sonst unfehlbar ein Theil des Schwefelarseniks gelöst und die Säure aufs neue mit Arsenik verunreiniget werden würde. Ist die Absetzung des Schwefelarseniks vollständig erfolgt, so wird die Säure von demselben abfiltrirt und in einer Porcellanschale bis zur gehörigen Consistenz verdunstet; sie wird sich jetzt bei der Prüfung völlig arsenikfrei zeigen. (Wittstock im Berl. Jahrb. XXIII. 2. Ab. S. 125).

Durch Phosphorwasserstoff wird, wie Bärwald angegeben und Liebig bestättigt hat, ebenfalls die Arsenik- und arsenige S. aus der Phosphors. im metallischen Zustande als ein schwarzes Pulver ausgeschieden. Wenn daher die Auflösung des Phosphors in Salpetersäure, in welcher er sich größtentheils nur als phosphorige S. befindet, zur Entfernung der Salpeters. abgedampft wird, so entwickelt sich bei einem gewissen Concentrationsgrade Phosphorwasserstoffgas, wovon die darin enthaltene Arseniks. oder arsenige S. metallisch gefällt wird. Auch wenn man salpetersäurefreie Phosphors. direkt mit etwas phosphoriger S. versetzt und abdampft, was in einer Porcellanschale recht gut geschehen kann, erfolgt diese Ausscheidung des Arseniks.

Der Phosphor enthält auch fast immer etwas Kohlenstoff beigemengt; ist nun die Salpeters. nicht im Übermaß vorhanden, so daß solche nicht allen Phosphor zerstört, so nimmt die zu Anfang farblose Säure allmählich eine gelbbräunliche Farbe an, wobei sich ein Geruch verbreitet ähnlich dem, wenn organische Stoffe mit heißer Vitriolsäure in Berührung kommen, und eine harte glänzende Kohle sondert sich in der nunmehr wieder farblos gewordenen Phosphors. aus, wobei es auffallend bleibt, daß sich die Phosphors. mit dieser Kohle, bis sie glasartig wird, erhitzen läßt, ohne daß Reduktion erfolgt.

d.) Ausscheidung der Phosphorsäure aus der phosphorsauren Kalkerde.

Die gebrannten Knochen bestehen größtentheils aus phosphorsaurer Kalkerde mit etwas kohlensaurer Kalkerde und wenig Talkerde verbunden. Zur Ausscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen gibt Liebig (Ann. d. Ph.) folgende Vorschrift: Man nehme gleiche Theile Vitriolöl und weiß gebrannte Knochen (die nicht gepulvert zu seyn brauchen), verdünne ersteres mit einem gehörigen

Verhältnisse Wasser, so daß die ganze Mischung einen dicken Brei bildet, und lasse sie 12 bis 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte digeriren. (Man kann auch das Gemeng eine Stunde lang in einem zinnernen oder, was vorzuziehen ist, in einem bleiernen Kessel unter fortwährendem Umrühren und Zusatz von Wasser sieden). Dann bringe man das Ganze auf einen Spitzbeutel, lasse das Flüssige ablaufen, wasche den Rückstand einigemal mit Wasser aus und entferne daraus durch gelindes Pressen alle Feuchtigkeit. Sämmtliche Flüssigkeit ist nun nach vorherigem Klarseihen zur Syrupsconsistenz zu verdampfen und derselben nach dem Erkalten so lange concentrirte Vitriolsäure zuzusetzen, als sich noch Gyps ausscheidet, dann ist das Ganze mit Wasser zu verdünnen, die Flüssigkeit durch ein Filtrum von dem Niederschlag zu trennen, diese aufs Neue abzudampfen und zu untersuchen, ob Vitriolsäure in der concentrirten Flüssigkeit noch einen Niederschlag bewirkt. Bleibt der saure Syrup ganz klar, so dampft man ihn in einer Abrauchschale ab, und glüht die Säure in einem großen, mit einem Deckel versehenen Platintiegel oder Porcellantiegel. Die nach diesem Verfahren erhaltene Phosphorsäure soll frei von Schwefels. und Kalk seyn und nur etwas Talkerde enthalten.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die weißgebrannten Knochen verbindet sich die Säure mit der Kalkerde, wodurch die Kohlensäure und Phosphorsäure frei werden. Erstere entweicht in Gasgestalt, letztere bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. In der Flüssigkeit befindet sich aber auch ein Antheil Gyps aufgelöst, welcher beim Abdampfen zu Boden fällt, so wie auch noch saure, phosphorsaure Kalkerde, die dann erst aus der concentrirten Flüssigkeit durch concentrirte Schwefelsäure als Gyps ausgefällt werden muß. Durch das Glühen der bis zur Trockne verdampften Phosphorsäure wird die im Überschuß zugesetzte Schwefelsäure verflüchtiget, so daß erstere rein, aber noch mit einem At. Wasser verbunden, als Phosphorsäurehydrat, zurückbleibt.

Es läßt sich die aus den Knochen abgeschiedene, noch unreine Phosphorsäure auch durch Alkohol von den Kalksalzen befreien, wenn die bis zur Saftdicke verdunstete Auflösung der Phosphorsäure mit der doppelten Menge desselben gemischt wird; der Alkohol nimmt nur die Phosphorsäure auf, die schwefelsaure und phosphorsaure Kalkerde dagegen bleibt bis auf ein Minimum unaufgelöst zurück. Durch Destillation aus einer Retorte kann der Alkohol wieder gewonnen, und, nachdem die rückständige Säure in Wasser aufgelöst worden, selbige durchs Verdunsten in trocknem Zustande gewonnen werden. Eine andere Reinigung der Phosphorsäure ist diese, daß man die unreine Säure mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem oder Ätzammoniak sättigt, wodurch die Kalkverbindungen zersetzt und kohlensaurer nebst basisch phosphors. Kalk gefällt werden. Die neutrale Flüssigkeit wird von dem Niederschlag abfiltrirt, verdampft, wo sich noch Gyps ausscheidet, der jedoch zu entfernen ist, dann das erhaltene, trockne, phosphorsaure Ammoniak, welches auch gewöhnlich einen Antheil schwefels. Ammoniak enthält, in einem Platin- oder Porcellantiegel so lange in glühendem Fluß erhalten, bis alles Schäumen aufgehört hat und der Rückstand ruhig fließt. In der Glühhitze wird das phosphorsaure Ammo-

niak zersetzt; das Ammoniak verflüchtigt sich darin, die Phosphorsäure aber bleibt als feuerbeständig zurück; war schwefels. Ammoniak vorhanden, so verflüchtigt sich dieses in der Hitze ebenfalls. Gewöhnlich wird jedoch die aus den Knochen dargestellte Phosphorsäure, wenn nicht beim Glühen derselben ein Platintiegel genommen wurde, mit etwas Kiesel- und Thonerde aus den Schmelzgefäßen verunreinigt, da sie besonders im Fluß jene Erden auflöst, welche sie auch, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden, nicht leicht fallen läßt. Damit die Phosphorsäure nicht mit Arsenik s. oder arsenig. S. verunreinigt werde, ist es nothwendig, die zur Zersetzung der Knochen dienende Schwefelsäure vorher genau auf diese Beimengung zu prüfen.

Zum medizinischen Gebrauch wird gewöhnlich nur die mit Wasser verdünnte Phosphorsäure angewendet. Nach der Preuß. Pharmac. soll die zur Saftdicke verdunstete Phosphorsäure mit so viel Wasser verdünnt werden, daß ihr spec. Gew. 1,125—1,135 betrage. Die Baier. Pharmac. schreibt vor, die aus dem Phosphor gewonnene Säure mit so viel Wasser zu verdünnen, daß ihr Gewicht das 10fache des angewandten Phosphors ausmacht.

Die wasserleere Phosphorsäure, die sich nur durch das rasche Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft darstellen läßt, erscheint in weißen Flocken, ist ohne Geruch; nicht ätzend von starkem und angenehm saurem Geschmack und Lakmus stark röthend. Ihr spec. Gewicht ist 2,687. Sie schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich noch unter Weißglühhitze unzersetzt. Aus der Luft zieht sie schnell Wasser an, im Wasser löst sie sich zischend auf; mit viel Wasser auf einmal übergossen, schwimmt sie darin anfänglich in durchsichtigen Flocken, die erst nach und nach verschwinden.

Die auf nassem Wege bereitete Phosphorsäure schmilzt in der Rothglühhitze zu einem farblosen, durchsichtigen Glas, das man schnell auf ein reines, kupfernes Blech dünn ausgießen und noch warm in ein gut zu verschließendes Glas bringen muß. In diesem Zustande enthält die Phosphorsäure noch 1 At. Wasser, das sich auch in der stärksten Hitze nicht von ihr trennen läßt, indem sie in der Rothglühhitze sich unzersetzt als Hydrat verflüchtigt. Die glasartige Phosphorsäure, Phosphorsäurehydrat (Acidum phosphoricum siccum) wird zuweilen noch zu Pillenmassen gesetzt, zu welcher Verbindung sie sich jedoch nicht gut eignet, da diese dadurch schnell an der Luft feucht werden. Die glasartige Phosphors. zieht gleich der wasserleeren Säure aus der Luft schnell Wasser an; ist sie aber bedeutend mit erdigen Stoffen verunreinigt, wo sie dann ein sehr hartes, und, enthält sie noch Gyps oder phosphorsauren Kalk, ein milchweißes, undurchsichtiges Glas darstellt, so bleibt sie an der Luft unverändert und wird nur erst nach längerer Zeit darin feucht. Die Phosphorsäure krystallisirt auch in federartigen oder säulenförmigen Krystallen, wenn sie in sehr wenigem Wasser aufgelöst, oder nachdem sie an der Luft zerflossen, der Kälte einige Zeit ausgesetzt bleibt. Die krystallisirte Phosphors. zerfließt aber schnell sowohl an der Luft, als auch in

gelinder Wärme. Die wasserleere Phosphorsäure besteht aus 44 Phosphor und 56 Sauerstoff = 1 At. Phosphor 2½ At. Sauerstoff.

Die brennbaren Körper haben bei niedriger Temperatur keine Einwirkung auf die Phosphorsäure, aber in der Weißglühhitze wird sie durch Wasserstoff, Eisen, Zink, Kohle ꝛc. zerlegt. Da aber die reine Phosphors. sich schon unter der Glühhitze unzersetzt verflüchtiget, so erleidet sie die Zersetzung nur dann, wenn sie mit basischen Oxyden zu einem sauren Salz verbunden und dadurch so fixirt worden ist, daß sie auch in der größten Weißglühhitze beständig bleibt. Sie tritt dann an jene Stoffe ihren Sauerstoff ab und verflüchtigt sich zu Phosphor reduzirt. Sie gehört übrigens zu den wirksamsten Flußmitteln. Mit den Basen bildet die Phosphorsäure eigenthümliche saure, neutrale und basische Salze; sie weicht aber in dieser Hinsicht von dem Verhalten anderer Säuren ab, indem sie mit Alkalien keine neutralen krystallisirende Salze gibt, sondern diese enthalten stets einen Überschuß an Alkali oder an Säure. Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, so fern die Base fix ist; sie schmelzen im Feuer zu glasähnlichen Körpern, werden in der Weißglühhitze durch Kohle reduzirt, verwandeln sich dadurch in Phosphormetalle, oder der Phosphor entweicht, und die Base bleibt oxydirt oder metallisch zurück. Da die neutrale phosphorsaure Kalkerde in Wasser unauflöslich ist, so werden alle in Wasser aufgelösten phosphorsauren Salze durch Kalkwasser weiß präcipitirt. In der Verwandtschaft zu den Basen steht sie bei der gewöhnlichen Temperatur der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure nach: bei einer erhöhten treibt sie diese jedoch, wegen ihrer Feuerbeständigkeit, aus.

Die Phosphorsäure gehört zu den isomerischen Körpern, d. h. zu denjenigen Substanzen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, je nachdem sie auf eine verschiedene Weise dargestellt oder behandelt wurden. Die Auflösung der durchs Verbrennen dargestellten oder geglühten Phosphorsäure schlägt das thierische Eiweis nieder und ist sogar für dasselbe ein sehr empfindliches Reagens; die auf nassem Wege gewonnene Phosphorsäure äußert dagegen nicht die geringste Einwirkung auf das aufgelöste Eiweis. Aber auch die Auflösung der geglühten Phosphorsäure verliert allmählich die Eigenschaft das Eiweis zu fällen und nach einigen Tagen hat sie dieselbe ganz verloren. Das auf gewöhnliche Weise bereitete phosphorsaure Natrum fällt die Silberauflösung gelb, das vorher geglühte phosphors. Natrum gibt dagegen mit jener Silberauflösung einen weißen Niederschlag und ein solcher wird auch mit der geglühten und darauf sogleich aufgelösten Phosphorsäure erhalten. Berzelius bezeichnet die geglühte Phosphorsäure mit dem Namen Paraphosphorsäure und die mit dieser dargestellten Salze paraphosphorsaure Salze.

Die reine mit 4 Theilen Wasser verdünnte Phosphorsäure muß klar und wasserhell seyn; absoluter Alkohol darf sie nicht trüben; entsteht aber ein Niederschlag und ist derselbe im Wasser ganz unauflöslich, so enthält die Phosphors. phosphorsaure Kalkerde oder auch aus den Gefäßen aufgenommene Kiesel- oder Thonerde; ist der Niederschlag aber in vielem Wasser auf-

löslich, so ist die Säure mit Gyps, ist er dagegen in wenig Wasser löslich, mit phosphorsaurem Natrum oder mit phosphorsaurem, auch wohl mit schwefels. Ammoniak verunreinigt, je nachdem die Phosphors. auf die eine oder andere Weise aus den gebrannten Knochen geschieden worden. Freie Schwefelsäure wird in der Phosphorsäure am besten durch salpetersaure Kalkerde oder Eisenchlorid erkannt. Die vorher mit Alkohol von den erdigen Beimengungen gereinigte Phosphors. wird mit 40 Th. Wasser verdünnt und mit einem der gedachten Reagentien so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht, der bei salpeters. Kalk phosphors. Kalkerde, beim Eisenchlorid aber phosphorsaures Eisenoxyd ist. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit muß nun auf Zusatz von Chlorbariumauflösung ganz klar bleiben, wenn die Phosphors. ganz frei von Schwefelsäure war. Besteht der durch Alkohol aus der S. gefällte und in Wasser unauflösliche Niederschlag aus phosphorsaurer Kalkerde, so ist er völlig in Salpeters. auflöslich, enthält er aber auch Kiesel- oder Thonerde, so bleiben diese ungelöst zurück, werden aber von Ätzlauge angenommen. Die Phosphorsäure kann aber auch durch salpetrige Säure, Salpetersäure und phosphorige Säure verunreinigt seyn. Erstere, die salpetrige S. gibt sich durch den Geruch und die beim Erhitzen der Phosphors. sich entwickelnden rothen Dämpfe zu erkennen, die Salpeters. aber zeigt sich durch die ebenfalls entstehenden rothen Dämpfe, wenn die Phosphors. mit etwas Kupferfeile oder Quecksilber erhitzt wird. Die phosphorige S. theilt der Phosphors. einen knoblauchartigen Geruch mit und eine phosphorige S. enthaltende Phosphors. verwandelt durch kalte Digestion und anhaltendes Schütteln das rothe Quecksilberoxyd anfangs in ein weißes Salz, zuletzt aber in laufendes Quecksilber. Ammoniaksalze, die ebenfalls in der aus den Knochen bereiteten und mit Ammoniak gereinigten Phosphors. enthalten seyn können, werden durch den ammoniakalischen Geruch erkannt, den in Überschuß zugesetztes Ätzkali beim Zusammenreiben mit der Säure entwickelt. Metallische Beimengungen geben sich durch die gewöhnlichen Reagentien in der vorher mit Wasser verdünnten Säure zu erkennen. Geringe Beimengungen von Schwefels. und Kalksalzen machen die Phosphors. zum Arzneigebrauch nicht untauglich. Die geglühte Phosphors. (Paraphosphors.) kann jedoch bedeutend mit Kalk verunreinigt seyn, ohne daß solcher bei der Sättigung mit Ammoniak oder bei Zusatz von Alkohol aus der S. gefällt wird. So bemerkt man häufig, daß bei Bereitung der Phosphors. aus Knochen die abgedampfte syrupähnliche Flüssigkeit sowohl durch Alkohol als auch durch Ammoniak eine Trübung erleidet, daß aber jede Reaktion auf Kalk aufhört, sobald die nemliche Säure weiter abgedampft und bis zum Glühen erhitzt wird. Es läßt sich dann durch kein Reagenz in dieser kalkhaltigen S. die Kalkerde entdecken. Der geglühte phosphors. Kalk (paraphosphors. Kalk) ist in bedeutender Menge in der Paraphosphorsäure auflöslich, so wie aber die Mischung einige Tage stehen bleibt, geht die Paraphosphors. wieder in gewöhnliche Phosphorsäure über, die Flüssigkeit gelatinirt und erscheint opalisirend.

Die phosphorige Säure (Acidum phosphorosum) kommt in der Natur nicht vor, entsteht aber beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. Wenn man daher Phosphor in einer engen, wenig Luft enthaltenden Röhre bis zu 100° erhitzt, so nimmt er nur so viel Sauerstoff auf, als zur Bildung der phosphorigen Säure erforderlich ist und diese erscheint im obern Theil der Röhre als ein weißes, flockiges, sehr voluminöses Pulver. Die auf diese Weise gebildete, wasserfreie, phosphorige Säure besitzt einen sauren, eigenthümlich stechenden Geschmack und knoblauchartigen Geruch; sie röthet feuchtes, nicht aber trocknes Lakmuspapier, ist sublimirbar, entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Phosphorsäure. Im wasserhaltenden Zustande erhält man sie, wenn man Chlorphosphor in minimo des Chlors mittelst Wasser zersetzt, wobei Salzsäure (Chlorwasserstoff) und wasserhaltende, phosphorige Säure sich erzeugen. Der erstere wird durch gelindes Erwärmen nebst dem überschüssigen Wasser entfernt, und die zurückbleibende, phosphorige Säure schießt nachher bei fortgesetztem langsamem, Verdunsten der Flüssigkeit in Krystallen an. Die wasserhaltende, phosphorige Säure oxydirt sich an der Luft zu Phosphorsäure, reduzirt Silber- und Quecksilberoxyd und deren Salze durch Sauerstoffentziehung und zerlegt sich in der Hitze unter Wasserzersetzung in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure, wobei sich das Phosphorwasserstoffgas entzündet, mit glänzendem Licht verbrennend. Die phosphorige Säure besteht aus 2 At. Phosphor und 3 At. Sauerstoff. Sie bildet mit den Basen die phosphorigsauren Salze, die einen scharfen, knoblauchartigen Geschmack besitzen, sich beim Erhitzen unter Zutritt der Luft entzünden und in phosphorsaure Salze übergehen.

Phosphorige Säure entsteht auch beim langsamen Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft. Setzt man ihn bei Zutritt der freien Luft einer Temperatur von + 7 aus, so oxydirt er sich allmählich unter schwachem, nur im Dunkeln bemerkbarem Leuchten, und die sich bildende, phosphorige Säure bildet weiße Nadeln; bei etwas höherer Temperatur ist das Leuchten stärker und es verbreitet sich dabei ein weißer, knoblauchartig riechender Dampf. Die langsame Verbrennung des Phosphors hört in trockner Luft bald auf, indem die gebildete Säure, sich als eine feste Rinde an den Phosphor legend, die Berührung zwischen dem Phosphor und dem Sauerstoff der Luft aufhebt. Ist aber die Luft feucht oder Wasser vorhanden, so wird dieses begierig von der Säure angezogen, die damit tropfbarflüssig wird und die Verbrennung geht fort, so lange noch Phosphor oder Sauerstoff vorhanden ist. Die wässerige, phosphorige Säure zieht aber bald mehr Sauerstoff aus der umgebenden Luft an, geht zum Theil in Phosphorsäure über und besteht dann aus einem Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure. Die französischen Chemiker betrachten die durch Zerfließen des Phosphors an der Luft entstandene Säure als eine eigenthümliche Säure und haben ihr den Namen **Unterphosphorsäure** gegeben.

Unterphosphorige Säure ist eine noch niedrigere Stufe der Oxydation des Phosphors, als die phosphorige Säure; sie entsteht nur auf indirektem Wege, wenn man Phosyhor mit einem Alkali kocht, wobei der Phosphor durch Wasserzerlegung zu unterphosphoriger Säure oxydirt wird, während sich zugleich Phosphorwasserstoffgas bildet. Sie ist nur im wasserhaltenden Zustande bekannt, und bildet eine syrupdicke, saure Flüssigkeit, die durchs Erhitzen, in Phosphors. und Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird. Phosphas natric. (S. 311).

Natrum phosphoricum. Phosphas natricus. Soda phosphorata. Phosphorsaures Natrum. Phosphorsoda.

Zur Darstellung dieses Salzes läßt sich die aus den Knochen geschiedene, noch kalkhaltige Phosphorsäure recht zweckmäßig anwenden. Damit die Phosphorsäure aber nicht mit Schwefels. verunreinigt werde, nimmt man zur Bereitung derselben auf 3 Theile weißgebrannter Knochen nur 2 Theile mit der nöthigen Wassermenge verdünnter Vitriolsäure und sucht den in der Phosphorsäure noch aufgelösten Gyps durch Abdampfen möglichst daraus zu trennen. Die Säure ist dann mit der 6fachen Menge dest. Wasser zu verdünnen, in einem zinnernen Kessel bis zum Kochen zu erhitzen, und unter beständigem Umrühren nach und nach so lange zerriebenes, kohlensaures Natrum zuzusetzen, bis die Lauge vollkommen neutral geworden ist. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem Niederschlag getrennt und nachdem ihr auf jedes Pfund der angewandten Phosphors. 1½ bis 2 Loth kohlens. Natrum zugesetzt worden, bis zum Krystallisationspunkt oder so weit verdunstet, daß ein Tropfen derselben auf ein kaltes Blech gebracht, Krystalle zeigt. Während des Abdampfens trübt sich gewöhnlich die Lauge aufs neue, da die letzten Antheile des Kalksalzes erst beim Verdunsten durch das Natrum zersetzt werden, die Flüssigkeit ist dann nochmals heiß zu filtriren und dann erst der Krystallisation zu überlassen. Wenn sich die Krystalle nicht mehr vermehren, wird die rückständige Lauge abgegossen, derselben wieder bis zur alkalischen Reaktion kohlens. Natrum zugesetzt und abermals zur Krystallisation gebracht, welches Verfahren noch so lange wiederholt werden kann, als sich Krystalle aus der Lauge abscheiden. Sämmtliche Krystalle sind hierauf mit wenig dest. W. schnell abzuwaschen, auf Fließpapier zu trocknen und in wohl verbundenen Gläsern aufzubewahren.

Bei der Sättigung der Phosphorsäure mit kohlens. Natrum, wo unter Entbindung von Kohlensäure sich basisch phosphorsaure- und kohlensaure Kalkerde abscheidet, bleibt in der Flüssigkeit neutrales, phosphorsaures Natrum aufgelöst, das, aus dem überschüssig zugesetzten, kohlensauren Natrum Natrumhydrat aufnehmend, sich beim nachherigen Verdunsten der Lauge in der Kälte in Krystallen ausscheidet. Ohne jenen Antheil von Natrumhydrat ist das

phosphorsaure Natrum nicht fähig zu krystallisiren. Indessen krystallisirt selbst aus einer völlig neutralen Auflösung des phosphors. Natrums das vorige Salz, wenn die bis zur Syrupsdicke verdunstete Lauge einige Tage ruhig an einem kühlen Orte stehen bleibt, indem das neutrale Salz in 2 Verbindungen zerfällt, von welchen die eine mit mehr Natrum verbunden sich in Krystallen ausscheidet, die andere dagegen mit einem Überschuß an Säure, in der Lauge zurückbleibt. Das krystallisirte phosphorsaure Natrum, obwohl alkalisch reagirend, ist dem ohnerachtet kein eigentlich basisches Salz, indem Alkohol daraus das überschüssige Natrum auflöst und neutrales phosphors. Natrum zurückläßt.

Das phosphorsaure Natrum krystallisirt in ansehnlichen, wasserhellen, rhombischen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, die zwar an der Luft bald undurchsichtig werden, sich auch mit einem weißen Beschlag bedecken, aber ihre Gestalt sehr lange behalten, so daß sie nie völlig zerfallen. Der Geschmack des Salzes ist dem Kochsalz ähnlich, ohne alle Bitterkeit; es löst sich in 4 Th. kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser auf, ist aber im Alkohol völlig unauflöslich, doch läßt sich die wässerige Auflösung desselben mit $\frac{1}{10}$ Alkohol versetzen, ohne daß sich etwas ausscheidet. Von dem beigemengten Glaubersalz kann es durch Umkrystallisiren befreit werden, da beide Salze nicht bei einem gleichen Grade der Kälte krystallisiren. Im Feuer zergeht das phosphors. Natr. leicht unter Aufschäumen in seinem Krystallwasser, nach dessen Verlust es in der Glühhitze zu einer durchsichtigen farblosen Perle fließt, die beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen Masse erstarrt. Das krystallisirte phosphorsaure Natrum besteht nach Berzelius aus 17,67 Natrum, 20,33 Phosphorsäure und 62,00 Wasser = 2 At. Natrum, 1 (doppel) At. Phosphorsäure, 24 At. Wasser. Das geglühte phosphorsaure Natrum löst sich zwar vollkommen wieder in Wasser auf, gibt aber, wenn man das Wasser abdampfen läßt, Krystalle, deren Form ganz verschieden von der des ungeglühten Salzes ist. Es hat sich jetzt in paraphosphorsaures Natrum verwandelt, welches nun die Silbersalpeterauflösung nicht mehr gelb, wie das gewöhnliche ungeglühte Salz, sondern weiß niederschlägt.

Das officinelle krystallisirte phosphorsaure Natrum darf mit Salpetersäure etwas übersättigt weder durch salpetersaure Barytauflösung noch Silberauflösung getrübt oder gefällt werden, sonst ist es im ersten Fall mit Glaubersalz, im zweiten dagegen mit Kochsalz verunreinigt. Geringe Beimengungen dieser Salze machen das phosphors. Salz zum Arzneigebrauch nicht untauglich. Sorgfältig ist es aber mit Schwefelwasserstoff auf metallische Verunreinigungen und namentlich auf Arsenikſäure oder arsenige S. auf die oben angegebene Weise zu prüfen.

Das saure phosphorsaure Natrum, welches in der Flüssigkeit zurück bleibt, wenn sich aus der neutralen Auflösung des phosphorsauren Natrums das basisch reagirende Salz ausgeschieden hat, ist in Wasser zwar sehr leicht löslich, krystallisirt jedoch ebenfalls, wenn die Lauge durch ferneres Abdunsten noch mehr concentrirt wird. Dieses Salz hat die Eigenschaft, daß es bei un-

verändertem Wassergehalte in 2 ungleichen Grundformen krystallisiren kann; gewöhnlich krystallisirt es in, der Borarsäure ähnlichen, Schuppen.

Das phosphorsaure Natrum findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Urin. Wird der Urin durchs Verdunsten bis zur Honigdicke gebracht, so krystallisirt daraus im ersten Anschuß ein Salz in prismatischen Krystallen, das durch nochmaliges Umkrystallisiren von andern beigemengten Salzen befreit werden kann. Dieses Salz besteht aus Phosphorsäure, Natrum und Ammoniak; es führt den Namen schmelzbares Harnsalz, microcosmisches Salz. Beim weiteren Abdampfen des Harns krystallisirt dann ein von diesem verschiedenes Salz, das sogenannte Perlsalz, welches blos aus phosphorsaurem Natrum besteht. Das erstere Salz fließt auf der Kohle vor dem Löthrohr, nachdem sich das Krystallwasser und das Ammoniak verflüchtigt hat, zu einer klaren, durchsichtig bleibenden Perle, während das 2te, das Perlsalz, zwar auch zu einer klaren Perle fließt, die aber schon während des Erkaltens die Durchsichtigkeit verliert. Die früher sogenannte Perlsäure, die man durch Digestion des Perlsalzes mit Essigsäure darstellte, ist saures phosphorsaures Natrum. Beide aus dem Urin auf angegebene Weise dargestellten Salze dienen in der analytischen Chemie als Flußmittel und deuten durch die Farbe, welche ihre Glasperle zeigt, sehr bestimmt gewisse Metalloxyde an.

Ferrum phosphoricum. Phosphas ferricus. Phosphorsaures Eisen.

Die Phosphorsäure hat wenig Wirkung auf das metallische Eisen; nur nach längerer Zeit oxydirt sie dasselbe unter Entbindung von Wasserstoffgas und verbindet sich mit dem entstandenen Eisenoxyd zu phosphors. Eisenoxyd.

Das natürlich vorkommende Eisenblau ist phosphorsaures Eisenoxyduloxyd; das Oxydsalz findet sich dagegen im Raseneisenstein. Letzteres ist nebst dem Oxyduloxydsalz als Arzneimittel aufgenommen worden und seine Bereitung ist folgende: Ein Gemenge von 20 Unzen destill. Wasser, 3 Unzen und 2 Drachmen Vitriolsäure und 7 Unzen Salpeters. wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt, dann in dasselbe 17 Unzen reiner Eisenvitriol nach und nach eingetragen, die Flüssigkeit nach erfolgter Auflösung und Wiedererkalten filtrirt, mit 10 Pfund dest. Wasser verdünnt, hierauf so lange mit einer völlig neutralen Auflösung von phosphors. Natrum versetzt, bis kein weißes Pulver mehr niederfällt, und der erhaltene Präcipitat nach gehörigem Auswaschen auf einem Filter gesammelt und im Schatten getrocknet. Die Auflösung des durch die Salpetersäure in Oxydsalz umgeänderten Eisenvitriols wird mit einer Auflösung des phosphorsauren Natrums zusammen kommend mittelst doppelter Wahlverwandtschaft zerlegt, das phosphorsaure Eisenoxyd fällt zu Boden und die überstehende Flüssigkeit hält jetzt schwefelsaures Natrum aufgelöst. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist in Wasser sehr schwer auflöslich, dagegen leicht auflöslich in verdünnter Phosphorsäure, aus welcher

Auflösung es als saures phosphors. Eisenoxyd in luftbeständigen Krystallen anschießt. Mit Kohle geglüht verwandelt sich das phosphorsaure Eisensalz in Phosphoreisen; für sich dem Glühfeuer ausgesetzt fließt es zu einem granatähnlichen Glase. Das Oxydulorydsalz wird künstlich erhalten, wenn man reinen Eisenvitriol in heißem Wasser auflöst, die Auflösung filtrirt und so lange mit phosphorsaurer Natrumlösung vermischt, als ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird dann auf ein Filter gebracht, gehörig ausgesüßt und getrocknet. Er hat die Farbe des natürlich vorkommenden Eisenblaus, ist im Wasser unauflöslich und verliert seine Farbe an der Luft nicht.

Das saure phosphosaure Eisenoxyd wird im flüssigen Zustande als ein bewährtes Mittel wider den Knochenfraß der Zähne angewandt und unter den Namen Liquor ferri phosphorici aciduli Tinctura ferri phosph. acid. aus den Apotheken verlangt. Zur Darstellung dieses Mittels erhitze man eine so weit mit Wasser verdünnte Phosphors., daß in 5 Unzen derselben 1 Unze des verbrauchten Phosphors enthalten ist, bis zum Sieden und trage in dieselbe so lange in kleinen Antheilen frisch bereitetes noch etwas feuchtes Eisenoxydhydrat, als solches noch leicht von der Säure aufgelöst wird. Die erhaltene ölichdicke, helle, ungefärbte, säuerlich stark zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit ist hierauf unter obigem Namen in einem mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Glase aufzuheben. Wie Dörffurt (Apothekerb. 2ter Th. 3 Abth. S. 2850) bemerkt, ist bei Bereitung dieses Mittels der Punkt, wo man mit dem Eintragen des Eisenoxyds aufhören muß, vorzüglich genau in Acht zu nehmen; denn sobald man darüber noch etwas zusetzt, so gerinnt das Ganze plötzlich zu einer weißen breiartigen Masse, die sich nachher, selbst wenn Phosphors. in beträchtlicher Menge zugesetzt wird, nicht wieder völlig löst. Diese phosphorsaure Eisenoxydauflösung gibt, bis zur völligen Trockne verdampft, eine hornartige Masse, die sich leicht wieder in Wasser auflöst.

Hydrargyrum phosphoricum. Phosphas hydrargyricus. Mercurius phosphoratus. Phosphorsaures Quecksilber.

Auf das metallische Quecksilber hat die Phosphorsäure fast gar keine auflösende Kraft; sie verbindet sich aber mit den beiden Oxyden desselben zu phosphorsauren Quecksilbersalzen. Diese Salze lassen sich am leichtesten durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, wenn man die mit 4 Theilen dest. Wasser verdünnte Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls oder Oxyds mit vollkommen neutraler phosphorsaurer Natrumauflösung so lange versetzt, als ein weißer Präcipitat zu Boden fällt. Beide Salze vertauschen ihre Bestandtheile gegenseitig, das neuentstandene Quecksilbersalz scheidet sich als in Wasser unauflöslich aus, dagegen das gebildete salpetersaure Salz in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Die phosphorsauren Quecksilbersalze müssen sorgfältig mit destill. Wasser ausgewaschen, dann auf einem Filter an einem mäßig warmen Ort getrocknet werden. Auch sind sie in

einem gut verschlossenen Gefäße an einem gegen Zutritt des Lichts geschützten Ort aufzubewahren.

Das phosphorsaure Quecksilberoxydul ist ein schweres, weißes Pulver, das unter dem Vergrößerungsglas aus kleinen Spießchen zu bestehen scheint. Es ist geschmacklos, in kaltem Wasser ganz unauflöslich, wenig im heißen Wasser auflöslich; selbst Phosphorsäure löst es nicht auf. An der Luft verändert sich das Salz nicht; auf glühende Kohlen geworfen verflüchtigt es sich aber unter Verbreitung eines phosphorischen Geruchs und Entwickelung von Quecksilberdämpfen. Wird das phosphorsaure Quecksilberoxydul in einem verschlossenen Destillirapparat bis zum Glühen erhitzt, so destillirt reines Quecksilber über, und die Phosphorsäure bleibt im Rückstande. Es besteht aus 2 At. Quecksilberoxydul und 1 At. Phosphorsäure.

Das reine phosphorsaure Quecksilberoxydul darf, mit heißem Wasser übergossen, keine gelbe Farbe annehmen, sonst ist es mit Quecksilbervitriol verunreinigt, dagegen müssen aber Ätzlauge oder Kalkwasser schwarzes Oxydul aus ihm abscheiden. Beigemengtes phosphors. Quecksilberoxyd läßt sich durch Digeriren mit verdünnter Phosphorsäure entfernen, welche es auflöst; wird dann die Auflösung bis zur Sättigung der Säure mit Ätzlauge versetzt, so fällt gelbes Quecksilberhydrat daraus nieder.

Das phosphorsaure Quecksilberoxyd hat die meisten Eigenschaften mit dem Oxydulsalz gemein; unterscheidet sich aber von diesem durch seine Auflöslichkeit in verdünnter Phosphorsäure, den widerlichen Metallgeschmack und daß es mit Ätzlauge oder Kalkwasser übergossen vom ausgeschiedenen Oxyd eine gelbe Farbe erhält.

Auch ein saures phosphors. Quecksilberoxyd ist unter dem Namen Fuchsisches auflösliches Quecksilber in den Arzneigebrauch gekommen. Dasselbe wird erhalten, wenn man 2 Theile reines Phosphorsäurehydrat in 8 Theilen Wasser auflöst und mit ½ Theil rothen Quecksilberoxyd bis zur Trockne einkocht, den Rückstand aufs neue in Wasser auflöst, wieder abdampft und so damit wiederholt fortfährt, bis alles rothe Oxyd verschwunden ist. Die wieder in 8 Theilen gelöste Salzmasse, welche jetzt eine milchähnliche Flüssigkeit bildet, läßt man absetzen, erhitzt das Klare bis zum Sieden und setzt von dem weißen Niederschlag so lange hinzu, als sich dieser hell auflöst; die abermals bis auf 8 Th. verdünnte Flüssigkeit wird, nachdem sie erkaltet ist, von dem erzeugten Präcipitat hell abgegossen, und entweder so aufbewahrt, oder zur Trockne gebracht, wozu aber bis ans Glühen gränzende Hitze nöthig ist. Das trockne Salz ist von weißlicher Farbe, nicht krystallisirbar, sauer und metallisch schmeckend, wird an der Luft feucht und löst sich in wenig W. vollkommen ohne Zersetzung auf, so wie man aber mehr W. hinzusetzt, scheidet sich ein weißer Präcipitat (basisch phosphors. Quecksilberoxyd) aus. Ätzlauge zerlegt die Auflösung dieses Salzes in gelbes sich ausscheidendes Oxydhydrat, indem sich das Kali mit der Phosphorsäure verbindet. In der Glühhitze wird das saure phosphors. Quecksilberoxyd zerlegt, das Oxyd zu Metall reduzirt und Phosphors. mit nur wenig Oxyd verbunden, bleibt im Rückstande. Eine kleine

blanke Kupfermünze, mit der Auflösung dieses Salzes bestrichen, überzieht sich nur schwierig mit einer Quecksilberhaut.

Acidum succinicum. Sal succini. Bernsteinsäure. Bernsteinsalz.

Die Bernsteins. wird durch trockne Destillation des Bernsteins in einer gläsernen, oder im Großen auch in einer eisernen Retorte erhalten. Man fülle die Retorte so weit mit zerstückeltem Bernstein oder Bernsteingrus an, daß ⅓ derselben leer bleibt, lege diese in ein Sandbad und füge eine schickliche Vorlage unlutirt an. Jetzt mache man mäßiges Feuer unter das Sandbad, das man stufenweise bis zum Schmelzen des Bernsteins verstärkt und diese Temperatur so lange unterhält, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt. Hierbei entwickelt sich anfangs, so wie der Bernstein zu schäumen anfängt, ein wäßriger Dunst, der sich in der Vorlage zu einer gelblichen schwach sauer schmeckenden Flüssigkeit verdichtet, die den Namen Bernsteingeist (Spiritus succini) führt. Dann destillirt, so wie der Bernstein in Fluß kommt, ein gelbliches Öl über, dabei entbindet sich Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas, und gleichzeitig erscheinen salzartige Anschüsse (Bernsteinsäure) am Gewölbe der Retorte und im obern Theil der Vorlage. Wird nun bei demselben Hitzgrade das Gewölbe der Retorte wieder durchsichtig, und sinkt die schmelzende und schäumende Masse plötzlich ein, so ist die Operation als beendigt anzusehen, da jetzt bei fernerer Erhitzung sich nur wenig Säure mehr sublimirt. Der Bernstein hat sich nun in ein braunes glänzendes Harz (Colophonium succini) verwandelt, das noch zur Bereitung eines Bernsteinfirniß benutzt werden kann. Bei weiter fortgesetzter Destillation und Steigerung der Hitze bis zum Glühen der Retorte erscheint nun ein Öl von schwarzer Farbe, das am Ende ganz zähe und pechartig wird, und so wie dasselbe zu erscheinen aufhört, sublimirt sich im obern Theil der Retorte ein Harz in Gestalt eines goldgelben Pulvers; der Bernstein ist jetzt gänzlich zerstört, und im Rückstande findet sich blos eine grauschwarze löcheriche Kohle (Carbo succini), die zu nichts gebraucht werden kann. Beabsichtigt man nur die größtmöglichste Menge Säure zu gewinnen, ohne den Rückstand auf Firniß benutzen zu wollen, dann ist es zweckmäßig das Feuer möglichst schnell zu verstärken und die hohe Temperatur so lange einwirken zu lassen, bis der Bernstein beträchtlich zusammengesintert ist, wobei nun der größte Theil des Bernsteins in Kohle verwandelt wird. Nach älteren Erfahrungen von Krüger und Basse (Hist. de l'acad. des sc. etc. de Berl. 1783—85 3 B. S. 395. Westrumb's Handb. d. Apothekerk. 1805. 2 B. S. 395) wird aus dem Bernstein weit mehr Säure gewonnen, wenn man ihm vor der Destillation etwas verdünnte Vitriolsäure zusetzt. Nach Basse soll man 1 Pfund gepulverten Bernstein mit 1 Loth Vitriolöl und eben so viel Wasser in einem flachen irdenen Gefäß unter beständigem Umrühren so lange bei gelindem

Feuer rösten, bis er eine kaffeebraune Farbe angenommen hat, und dann erst destilliren.

Nach beendigter Destillation, wenn die Geräthschaft völlig erkaltet ist, wird sie auseinander genommen und das sublimirte saure Salz gesammelt, welches die verlangte Bernsteinsäure im unreinen Zustande ist. Die in der Vorlage befindlichen Flüssigkeiten scheidet man durch einen Scheidetrichter von einander ab, wäscht das Öl einigemal mit heißem W. aus, um die öfters noch darin schwimmenden Stückchen Säure und alle dem Öl anhängende Säure aufzulösen, und gießt dann sämmtliche wässerige Flüssigkeiten zusammen. Durch langsames Verdunsten wird daraus die Bernsteinsäure in Krystallen erhalten. Diese sowohl, als alle bei der Destillation in concreter Gestalt gewonnene Säure besitzt eine mehr oder weniger gelbbraune Farbe, von brenzlichem Öl herrührend, von welchem sie, bevor sie als Arzneimittel angewendet werden darf, größtentheils, aber nicht gänzlich, befreit werden muß. Sie wird daher in der erforderlichen Menge heißen Wassers aufgelöst, die Auflösung durch Fließpapier filtrirt und in einer Porcellanschale bis zum Krystallisationspunct verdunstet. Die von den Krystallen getrennte Lauge gibt beim fernern Verdampfen noch mehr krystallisirte Säure, daher selbige noch öfters, nach jedesmal weggenommenen Krystallen, auf Bernsteinsäure benutzt werden kann, bis zuletzt eine unkrystallisirbare Flüssigkeit zurückbleiben wird. Sollte die auf diese Weise gereinigte Säure noch braun gefärbt erscheinen, so ist sie noch ein oder mehremale umzukrystallisiren, bis ihre Farbe gelb geworden ist. Sämmtliche Krystalle sind hierauf durch Einschlagen in vielfach zusammengelegtes Fließpapier in gelinder Wärme zu trocknen.

Andere Reinigungsarten der Bernsteinsäure sind: a.) Man vermengt die Säure mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Thonerde, schüttet dies Gemeng in einen Kolben und läßt die Säure in einem Helm sublimiren, den man auf den Kolben gesetzt hat. b.) Man digerirt die Auflösung der unreinen Säure mit Kohlenstaub, filtrirt und verdunstet zum Krystallisationspunct. Die Flüssigkeit geht zwar fast farblos durchs Filter, nimmt aber nach einiger Zeit wieder eine gelbe Farbe an, weil das in ihr befindliche, durch die Kohle entfärbte Öl sich beim Abdampfen wieder oxydirt und färbt. c.) Die Säure wird in dem Doppelten ihres Gewichts verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne behutsam verdampft. Die Salpetersäure zerstört das Öl, hat aber auf die Bernsteinsäure keine Wirkung. Letztere ist dann in kochendem W. aufzulösen und zur Krystallisation zu bringen. d.) Man zertheilt die zerriebene Bernsteinsäure in Wasser und läßt die Flüssigkeit einige Stunden lang mit Chlorgas in Berührung. Ein Loth Säure erfordert zur Entfärbung etwa 20—30 Kubikzoll Chlorgas. e.) Man sättigt die Säure mit Kali, digerirt die neutrale Salzlauge mit Kohlenpulver, zerlegt das bernsteinsaure Kali mit Bleizucker und scheidet aus dem entstandenen Niederschlag (bernsteins. Bleioxyd) durch Digestion mit verdünnter Schwefels. die Bernsteins. aus.

Der Bernstein ist ein Erdharz; er besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bei Einwirkung einer höheren Temperatur auf den Bern-

stein, geht eine Entmischung desselben vor, seine Bestandtheile treten in andern Verhältnissen zusammen, so daß neue Produkte entstehen, die vorher in demselben nicht enthalten waren. Diese Produkte sind: Wasser, Essigsäure (die sich gleich anfangs erzeugt und in dem W. auflöst), Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas, brenzliches Öl, flüchtiges Harz, Kohle und Bernsteinsäure. Letztere ist jedoch schon zum Theil gebildet im Bernstein vorhanden, da Wasser durch anhaltendes Kochen daraus Bernsteinsäure auflöst.

Die chemisch reine Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden prismatischen Krystallen. Sie besitzt einen eigenen, schwach säuerlichen Geschmack, röthet Lakmuspapier, ist flüchtig und läßt sich ohne Rückstand sublimiren, ihre Dämpfe erregen beim Einathmen Husten. Die officinelle, noch mit einem Antheil Öl verbundene Säure ist gelb gefärbt, riecht und schmeckt zugleich nach Bernsteinöl und hinterläßt beim Erhitzen einen geringen, von Öl herrührenden kohligen Rückstand. An der Luft erleidet die Bernsteins. keine Veränderung, sie zerfließt und verwittert nicht. Sie läßt sich entzünden, verbrennt mit blaßlauer Farbe, verpufft auch, auf erhitzten Salpeter geworfen, mit weißer Flamme. Zur Auflösung erfordert sie 25 Th. kaltes, von heißem Wasser aber nur 3 Theile; 2 Theile Alkohol lösen in gelinder Wärme 1 Theil S. auf. Die Auflösung der reinen S. in Alkohol läßt sich ohne Trübung mit Wasser vermischen; die der ölhaltigen Säure dagegen nimmt eine milchichte Beschaffenheit an. Terpentinöl, desgleichen andere ätherische Öle, ziehen nur die ölichten Theile, womit die Säure noch durchdrungen ist, aus, zeigen aber auf sie selbst keine auflösende Wirkung. Vor dem Löthrohr schmilzt sie in der äußersten Flamme, in der innern dagegen raucht sie und brennt mit blauer Flamme ganz oder bis auf einen kleinen Theil Kohle weg. Die Bernsteinsäure löst sich in Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure auf, ohne daß sie eine Veränderung von diesen Säuren erleidet; dagegen verwandelt sie sich in Essigsäure, wenn sie mit 2 Th. Vitriolöl und 3 Th. Braunstein destillirt wird. Die bernsteinsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, daß sie aus den neutralen Eisenoxydsalzen bernsteinsaures Eisenoxyd mit blaßrother Farbe niederschlagen und durch trockne Destillation zerlegt werden.

Die Bernsteinsäure findet sich auch im Terpentin; sie setzt sich bei der Destillation desselben, wenn das meiste Öl übergegangen ist, an den Hals der Retorte zuerst in farblosen, dann in durch Harz gebräunten Krystallen an. Ferner erzeugt sich diese Säure bei der Destillation der essigsauren Kalkerde mit $\frac{1}{24}$ Braunstein und $\frac{2}{3}$ Vitriolöl. Diese Erzeugung der Bernsteinsäure wurde zuerst von Beisenhirz gemacht und dann von John bestättigt. Sie sättigten den durch Gährung eines Gemenges aus Honig, Brod, Johannesbrod, Alkohol und Wasser erhaltenen Essig mit Kalkerde und destillirten den auf diese Weise erhaltenen essigs. Kalk mit Braunstein, Vitriolöl und Wasser.

Die käufliche Bernsteinsäure ist mancherlei Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Zu viel Öl ertheilt ihr eine braune Farbe und schmierige Beschaffenheit. Die gewöhnlichsten Beimengungen bestehen in saurem schwe-

felsaurem Kali, Weinsteinsäure, Weinstein, Kleesalz, Borarsäure, Salmiak, Zucker, Kochsalz ꝛc. Die meisten dieser Beimengungen bleiben im Rückstand, wenn man die Säure in einem silbernen Löffel über glühenden Kohlen verflüchtigt oder sie in 2 Theilen erwärmten Alkohol auflöst. Die officinelle, noch ölhaltige Säure hinterläßt jedoch bei der Verflüchtigung eine geringe Menge Kohle, die aus dem Öl herstammt. Löst sich der bei der Verflüchtigung der S. verbliebene Rückstand in Wasser auf, reagirt die Auflösung sauer, und entstehen in derselben auf Zusatz von Bleizucker- und Chlorbariumauflösung weiße, in verdünnter Salpetersäure unauflösliche Niederschläge, so ist saures schwefelsaures Kali vorhanden gewesen. Er besteht dagegen aus Kochsalz oder Gyps, wenn die Auflösung von Silbersalpeter und von Kleesäure gefällt wird. Sollte er aber Borarsäure enthalten, so brennt der mit ihm in Berührung gebrachte Alkohol mit grüner Farbe, und er schmilzt vor dem Löthrohre zu einer Glasperle. Ist die Bernsteins. mit Weinstein verfälscht, so bleibt bei dem Verbrennen der Säure in einem glühenden silbernen Tiegel eine schwammige kalihaltige Kohle zurück; vorhandenes Sauerkleesalz liefert beim Verbrennen aber nur einen weißgrauen kalihaltigen Rückstand, und aus der Auflösung einer mit Sauerkleesalz verfälschten Bernsteins. schlägt Gypsauflösung in W. unauflösliche sauerkleesaure Kalkerde nieder; derselbe Niederschlag wird auch entstehen, wenn freie Kleesäure vorhanden war, nur daß in diesem Fall die damit verfälschte Bernsteinsäure beim Verbrennen keinen kalihaltigen Rückstand gibt. Salmiak läßt sich erkennen durch den entstehenden ammoniakalischen Geruch beim Zusammenreiben der Säure mit Ätzkali oder Ätzkalk. Zucker wird durch den süßen Geschmack angezeigt, welchen das auf ein gleiches Gewicht Säure gegossene Wasser annimmt, und durch den Geruch nach verbranntem Zucker auf glühende Kohlen gestreut. Am häufigsten ist die Verfälschung mit Weinsteinsäure; diese läßt sich ausmitteln, wenn die gesättigte Auflösung der Säure in einer concentrirten Auflösung eines kalihaltigen Salzes, z. B. des Salpeters, schwefels. Kalis ꝛc. einen Niederschlag von Weinstein hervorbringt; auch wird sich beim allmählichen Zusetzen einer concentrirten Kaliauflösung derselbe Präcipitat in kleinen spießigen Krystallen absetzen. Winkler (Repert. d. Ph. XLVI. S. 468) empfiehlt zur Prüfung der Bernsteinsäure auf Weinsteinsäure das doppelt chroms. Kali. Dasselbe wird weder von reiner noch mit Öl verbundener Bernsteins. zersetzt, dagegen sehr lebhaft unter Dunklerfärbung, Kohlensäureentwickelung und freiwilliger Temperaturerhöhung durch Weinsteinsäure, wenn sie in wäßriger Lösung darauf wirkt. Beträgt der Weinsteinsäuregehalt nur wenig, so ist die Färbung nur unbeträchtlich, und dabei auch zu berücksichtigen, daß durch das Öl der Säure selbst zuweilen etwas Bräunung der Flüssigkeit entstehen kann. Zitronensäure schlägt die Bleizuckerauflösung weiß nieder, der Niederschlag löst sich aber schnell in Ätzammoniak auf.

Ammonium succinicum. Succinas ammoniacus.
Bernsteinsaures Ammoniak.

Das neutrale bernsteinsaure Ammoniak läßt sich nur in flüssiger Form darstellen; denn beim Verdunsten seiner wässerigen Auflösung verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak und das sich dann in säulenförmigen Krystallen abscheidende Salz ist saures bernsteinsaures Ammoniak. Im verdünnten Zustande ist das neutrale Salz unter den Namen Liquor Ammonii Succinici, Spiritus Cornu Cervi succinatus officinell. Die gewöhnlichste Bereitung dieses Arzneimittels besteht darin, daß man die officinelle Bernsteinsäure mit rectificirtem Hirschhorngeist sättigt, die Auflösung filtrirt und unter obigem Namen aufbewahrt. Nach dieser Methode wird aber ein Präparat von nicht stets gleichem Salzgehalt gewonnen, weil der Hirschhorngeist nie von gleichem Salzgehalt ist. Zweckmäßiger erscheint die Vorschrift der Pr. Ph., welche darin besteht, 1 Theil Bernsteins. in 8 Th. Wasser aufzulösen, diese Auflösung mit trocknem zu Pulver zerriebenem Hirschhornsalz genau zu sättigen, hierauf die neutrale Flüssigkeit durch ein mit Wasser genäßtes Filter von Druckpapier zu seihen und in gut verstopften Gläsern aufzubewahren. Da die vorgeschriebene Menge Säure immer eine bestimmte Menge Ammoniak zur Sättigung erfordert, so muß das auf diese Weise bereitete Präparat von stets gleichem Salzgehalt ausfallen.

Wenn Bernsteinsäure und kohlens. Ammoniak (Hirschhornsalz) sich zum bernsteins. Ammoniak verbinden, so entweicht die mit dem Hirschhornsalz verbundene Kohlensäure gasförmig; zugleich scheidet sich aber auch das brenzliche Öl, sowohl das der Bernsteins. als das dem Hirschhornsalz anhängende, größtentheils ab, sammelt sich in Tropfen auf der neutralisirten Flüssigkeit schwimmend an und bleibt dann auf dem mit Wasser genäßten Filter zurück. Ein Theil des Brenzöls wird jedoch von der Salzauflösung aufgelöst und ertheilt derselben den sie auszeichnenden eigenthümlichen Geruch und Geschmack.

Die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit besitzt eine helle, weingelbe Farbe, riecht zugleich nach Bernsteinöl und Hirschhornöl, hat einen bitterlich salzigen kühlenden Geschmack, wird mit der Zeit, vorzüglich schnell beim Einfluß des Lichts und der Luft, bräunlich gefärbt, und verflüchtiget sich in der Wärme. Ihr spec. G. beträgt 1,045—1,055. Auf Zusatz einer Eisenoxydauflösung gibt sie einen braunrothen flockigen Niederschlag (bernsteins. Eisen), der aber nicht entsteht, wenn die Flüssigkeit Weinsteins. enthält. Der bernsteins. Ammoniakflüssigk. wird zuweilen eine Auflösung des mit Bernstein- und Hirschhornöl versetzten essig- oder weinsteinsauren Ammoniaks substituirt; das essigsaure Salz zeigt sich, wenn die auf den 3ten Theil verdunstete Flüssigkeit nach Zutröpfelung von Vitriolöl Essigsäure durch den Geruch bemerkbar macht; das weinsteins. Ammoniak aber ist daran zu erkennen, daß zugesetzte concentrirte Kaliauflösung Weinstein ausscheidet, und daß, wenn die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und erhitzt wird, unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs der verbrennenden Weinsteinsäure eine poröse Kohle zurückbleibt, während die reine Bernsteinsäuresalzauflösung nur eine höchst unbedeutende Menge von den

öligen Theilen derselben herrührende Kohle zurückläßt. Beigemengte schwefel- und salzsaure Salze werden durch die auf zugesetzte salzsaure Baryt- und Silberauflösung entstehenden, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, weißen Niederschläge entdeckt. Übrigens darf die bernsteins. Ammoniakflüssigkeit Curcumapapier und Lakmuspapier nicht verändern, auch mit Alkohol versetzt weder eine Trübung erleiden noch einen Niederschlag absetzen.

Acidum sulphuricum. Acidum Vitrioli. Oleum Vitrioli. Schwefelsäure. Vitriolsäure. Vitriolöl.

Die Schwefelsäure findet sich zuweilen, jedoch nur selten, im freien Zustande in der Natur, gewöhnlich in Wasser aufgelöst; man hat sie indessen auch in feinen Nadeln in einer Höhle des Ätna angetroffen, und der in Amerika vorkommende sogenannte Essigfluß enthält neben etwas Salzsäure so viel freie Schwefelsäure, daß das Wasser dieses Flusses so sauer ist, daß keine Fische darin leben können, ja die Ausdünstungen desselben den Augen so nachtheilig sind, daß diese schmerzhaft angegriffen werden. Am häufigsten kommt die Schwefelsäure an Basen gebunden vor, namentlich mit Kalk, Baryt, Kali, Natrum, Eisenoxyd ꝛc. Aus ihren Bestandtheilen, dem Schwefel und Sauerstoff, entsteht die Schwefelsäure bei Behandlung des Schwefels mit Salpetersäure oder Königswasser, beim Verwittern der meisten Schwefelmetalle, bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die mit Wasser verbundene schweflige Säure und wenn feuchte Schwefelblumen der Luft lange ausgesetzt bleiben. Die Schwefelsäure wird fabrikmäßig bereitet; im Handel kommen von ihr zweierlei Arten vor: die rauchende sächsische, das sächsische oder Nordhäuser Vitriolöl, dann die nicht rauchende englische Schwefelsäure.

Die Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls geschieht durch Glühhitze aus dem vorher in schwefelsaures Eisenoxyd umgeänderten Eisenvitriol. Der Vitriol wird daher zuerst in offenen flachen Gefäßen so lange unter stetem Umrühren einer gleichförmigen Hitze ausgesetzt (calcinirt), bis er in ein weißgelbes oder rothgelbes Pulver verwandelt worden ist. In diesem Zustande hat er nun alles Wasser verloren, was sich, ohne ihn zu zerlegen, abscheiden läßt, auch hat sich der größte Theil seines Oxyduls hiebei durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Oxyd verwandelt, so daß der geröstete Vitriol jetzt aus einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefels. Eisenoxyde besteht. Der auf diese Weise vorbereitete Vitriol wird nun noch warm gestoßen, durchgeschlagen und in irdene, birnförmige, beschlagene Retorten oder in steinerne Krucken gefüllt, wovon mehrere zugleich in einem Galeerenofen eingelegt werden. Bei der nun beginnenden Erhitzung des Vitriols oxydirt sich der noch unveränderte Antheil desselben jetzt ebenfalls, aber auf Kosten der Schwefelsäure zu Oxydsalz, wobei die zerlegte Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht, und Wasser mit Schwefelsäure verbunden in die vorgelegte Vorlage übergeht. Diese überdestillirte schwache

Schwefelsäure führt den Namen Vitriolspiritus (Spiritus Vitrioli), und ist besonders aufzubewahren. So wie die Entwickelung der schwefligen Säure aufhört, ist auch der rückständige Vitriol ganz in basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt worden, das aber noch mit einem gewissen Antheil Wasser verbunden bleibt. Bei stärkerer Hitze, die zuletzt bis zum Glühen der Retorten verstärkt werden muß, wird nun auch das basische schwefelsaure Eisenoxyd zersetzt, und die Schwefelsäure geht in Dampfgestalt, zum Theil wasserfrei, zum Theil mit Wasser verbunden, als Schwefelsäurehydrat über, wo sie sich zu einer rauchenden Säure condensirt. In den irdenen, kühl zu haltenden Vorlagen wird ein wenig Wasser oder englisches Vitriolöl vorgeschlagen, weil sich sonst die Dämpfe der übergehenden Säure nicht gehörig schnell verdichten würden. Nach einiger Abkühlung des Ofens wird die Säure sogleich aus den Vorlagen in große steinzeugene Krüge zum Versenden eingefüllt, während andere Arbeiter die Retorten aus dem Ofen nehmen und neue schon gefüllt bereit stehende dafür einlegen. In den Retorten findet sich jetzt das braunrothe Eisenoxyd, dem immer noch etwas Schwefelsäure anhängt und deshalb einen noch ziemlich zusammenziehenden Geschmack besitzt; es wird mit dem Namen Kolkothar des Vitriols (Caput mortuum vitrioli) bezeichnet. Ehemals wurde es durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von aller Säure befreit, als ausgesüßte Vitriolerde (Terra vitrioli dulcis) zum Arzneigebrauch aufbewahrt, jetzt aber wird es nur noch als eine Malerfarbe unter dem Namen Braunroth, Englischroth gebraucht.

Die Bereitung der nicht rauchenden englischen Schwefelsäure geschieht durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten der atmosphärischen Luft. Da aber der Schwefel sich hiebei, und selbst wenn er in Sauerstoffgas verbrannt wird, nur bis zur schwefligen Säure (eine niederere Oxydationsstufe des Schwefels als die Schwefelsäure) oxydirt, so wendet man die salpetrige Säure als vermittelnden Körper an, um der schwefligen Säure den zu ihrer Umstaltung in Schwefelsäure nothwendigen Sauerstoff schneller zuzuführen. Man vermengt daher den Schwefel mit $\frac{1}{8}$ Salpeter und verbrennt das Gemenge in meist aus Bleiplatten zusammengesetzten Behältern (Bleikammern), deren Boden mit Wasser bedeckt ist. Durch die beim Verbrennen des Schwefels erzeugte Hitze zersetzt sich zugleich die Säure des Salpeters in Sauerstoffgas und Salpetergas, welches letztere sich bei seinem Auftreten mit dem Sauerstoff der Luft zu dampfförmiger salpetriger Säure verbindet. Schweflige und salpetrige Säure wirken im trockenen Zustande nicht aufeinander; so wie aber Wasser mit hinzukommt, und sich beide Gasarten condensiren, entzieht die schweflige Säure der salpetrigen Säure Sauerstoff, verwandelt sich in Schwefelsäure, die sich in dem vorhandenen Wasser auflöst, während die salpetrige Säure wieder zu Salpetergas desoxydirt wird, welches nun aufs neue aus der umgebenden Luft Sauerstoff in sich aufnimmt, um diesen wieder an die schweflige Säure überzutragen, so daß sich der Proceß so oft erneuert, bis alle vorhandene schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt worden ist. Man läßt dabei mitunter Wasserdämpfe in die Bleikammer strö-

men, damit die Säure verdichtet und niedergeschlagen werde, öffnet nachher die Thür und das Ventil der Kammer, damit frische Luft einströme, verbrennt hierauf eine neue Quantität Schwefel, und wiederholt dieses alles so oft, bis das Wasser auf dem Boden der Kammer so viel Säure aufgenommen hat, daß es ein sp. Gew. von 1,15 bis 1,20 zeigt. In einigen Fabriken wird der Schwefel ohne Zusatz von Salpeter verbrannt, und der salpetrigs. Dampf aus rother rauchender Salpeters. erhalten, die in flachen Porcellanschalen in der Bleikammer vertheilt ist, oder man leitet das aus einem kochenden Gemische von Salpeters. und Zucker entwickelte Salpetergas in die Bleikammer, wobei noch als Nebenprodukt Sauerkleesäure gewonnen wird. Die aus der Bleikammer abgelassene, noch sehr verdünnte, Schwefels. wird zuerst in Gefäßen von Blei bis zu 1,50 sp. G. abgedampft, dann, da das Blei die jetzt erforderliche höhere Temperatur nicht ertragen kann, die Säure in große Retorten von Glas oder in Destillirkessel von Platin gezapft, und darin bis zu dem Punkt destillirt, daß, nachdem das loser gebundene Wasser nebst noch vorhandener Salpetersäure und Salzs. übergegangen ist, das Vitriolöl in weißen Reben zu verdampfen beginnt. Die so weit concentrirte Säure wird nach dem Erkalten in gläserne Flaschen oder steingutene Krüge gefüllt und als englisches Vitriolöl verschickt. Ein Theil der Schwefels. verbindet sich mit dem Kali des zerstörten Salpeters zu schwefels. Kali, das größtentheils am Boden liegen bleibt. Eine neue Bereitungsart der Schwefelsäure hat Peregrine Philipp (Pogg. Ann. XXIV. 610) angegeben; er leitet nemlich ein Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefligsaures Gas, letzteres gebildet durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies, durch glühende Röhren von Platin oder Porcellan, welche Platinschwamm oder Stückchen von feinem Platindraht enthalten. Von da wird das Gas in mit Quarzstücken gefüllte Bleicisternen geleitet, welche erstere durch darauf tropfendes Wasser beständig naß erhalten worden, so daß dadurch die gebildete Säure condensirt wird.

Die Nordhäuser Schwefelsäure besitzt eine weiße Farbe, die jedoch gewöhnlich bräunlich (von etwas organischer Materie) ist, hat eine dickflüssige ölartige Consistenz, ein spec. Gewicht von 1,850, das zuweilen bis auf 1,890 steigt; sie riecht zwar erstickend, aber nicht auf die entfernteste Weise schwefligt, vorausgesetzt daß sie nicht durch verbrennliche Substanzen braungefärbt worden und sich dadurch etwas schweflige Säure gebildet hat, und wirkt ätzend zerstörend auf alle brennbaren, zusammengesetzten Körper. Sie gefriert schon bei einigen Graden unter dem Eispunct zu wasserhellen Krystallen, und stößt in Berührung mit der Luft einen weißen Rauch aus. Die nordhäuser Schwefels. besteht aus 2 verschiedenen Modificationen von Schwefelsäure, nemlich aus wasserfreier und wasserhaltender Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat). Erhitzt man die rauchende Schwefels. in einer Retorte, an deren Hals eine mit Eis umgebene, ganz trockne Vorlage (jedoch ohne alle Verkittung) anschließt, so geht die wasserleere Schwefels. schon bei gelinder Wärme in weißen Dämpfen über, die sich in der Vorlage zu einer weißen krystallinischen, dem Asbest ähnlichen, Masse verdichtet. Bei so lange

fortgesetzter Erhitzung, als noch weiße Dämpfe übergehen, erscheinen zuletzt durchsichtige, eisähnliche Krystalle, die starres Schwefelsäurehydrat mit dem geringsten Verhältnisse von Wasser sind. Die wasserfreie Schwefelsäure bildet feine, federartige und sternförmig zusammengehäufte weiße, undurchsichtige Nadeln, ist zähe, schwer zu durchschneiden, läßt sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten, erregt aber bei etwas längerem Handhaben eine bis ins innerste gehende stechende Empfindung. Ihr spec. Gew. beträgt 1,954. Sie ist bei + 10 bis + 15° R. in verschlossenen Gefäßen noch starr, schmilzt erst bei + 20 zu einer Flüssigkeit, die dünner ist, als gewöhnliches Vitriolöl. Sie läßt sich am besten in einem Glas mit eingeriebenem Stöpsel aufhebeu, in welches man sie, nachdem sie flüssig geworden, gießt. Bei etwas höherer Temperatur verwandelt sie sich in einen farblosen Dunst, der Lakmus nicht röthet. An der Luft erzeugt sie einen starken erstickenden Rauch, welcher daher rührt, daß sie, indem sie sich verflüchtiget, mit der Feuchtigkeit der Luft ein Hydrat bildet, welches weit weniger flüchtig ist, als die wasserleere Säure. Sie verkohlt schnell Holz, Papier und andere organische Substanzen, sie ist ferner sehr ätzend und giftig, röthet aber Lakmus nur bei Zutritt von Feuchtigkeit. Phosphor entzündet sich in den Dämpfen derselben bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit. Der Schwefel wird von ihr aufgelöst, und es entsteht damit eine braune, grüne oder blaue Flüssigkeit; mit dem Indigo geht sie eine krystallinische Verbindung ein. An der Luft zerfließt sie allmählig ganz und wird zum gewöhnlichen Nordhäuser Vitriolöl. Mit Wasser erhitzt sich die wasserfreie Schwefels. außerordentlich stark; wirft man ein wenig von ihr in dasselbe, so entsteht ein ähnliches Geräusch, als wenn glühendes Eisen in Wasser gelöscht wird; bei größeren Quantitäten erfolgt Feuererscheinung mit Explosion, wodurch die Gefäße, worin die Mischung geschieht, zertrümmert werden. Setzt man vorsichtig nur sehr wenig Wasser zu, so erhält man jene durchsichtigen Krystalle von etwas wasserhaltender Säure, welche bei Vermehrung des Wassers zu gewöhnlichem Nordhäuser Vitriolöl werden. Steigt der Wassergehalt auf 0,185, so entsteht die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure, die das aufgenommene Wasser beim Erhitzen nicht wieder fahren läßt, sondern unverändert verdampft. Läßt man die wasserleere Säure in Dampfform durch eine glühende Porcellanröhre streichen, so zerfällt sie in 2 Volumtheile schwefligsaures Gas und 1 Volumtheil Sauerstoffgas; sie besteht aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff. Schon Guyton (theor. und prakt. Grundsätze über die Säuren, übersetzt von Bourquet, Berl. 1796) erkannte den rauchenden Antheil der Nordhäuser Vitriols. als wasserfreie Schwefels., welches später von Döbereiner bestimmter nachgewiesen wurde. Fourcroy hielt das Nordh. Vitriolöl für eine Mischung aus schwefliger Säure und Schwefelsäure, weil er in einer durch organische Substanzen gefärbten Säure schweflige Säure gefunden hatte. Winterl (Prolusiones ad Chemiam saeculi decimi noni S. 77), so wie Vogel (Schweig. Journ. 4. B. S. 121) hielten die wasserfreie Schwefelsäure für eine mit dem Säureprincip übersättigte Säure.

Die nach Abscheidung der wasserfreien Säure in der Retorte rückständige Schwefels. hat nun die rauchende Eigenschaft verloren und ist jetzt der aus dem Schwefel dargestellten englischen Schwefels., zufällige Beimengungen abgerechnet, völlig gleich. Beide enthalten einen Antheil (1 Atom) Wasser chemisch gebunden und sind daher als ein Hydrat der Schwefelsäure anzusehen. Dieser Wassergehalt, der sich nur von der Säure trennt, wenn sie mit einer stärkeren Basis in Verbindung tritt, beträgt 18 ½ pC. und läßt sich leicht dadurch bestimmen, daß man eine gewogene Quantität Schwefels. zu einer gleichfalls gewogenen Quantität geschmolzenen Bleioxyds setzt, das im Überschuß vorhanden seyn muß, das Gemenge dann erhitzt und das trockne schwefels. Blei wiegt. Der Gewichtsverlust des Ganzen zeigt den Wassergehalt der Säure an. Unter der Benennung concentrirte Schwefelsäure, auch blos Schwefelsäure oder Vitriolöl, wird immer dieses Schwefelsäurehydrat verstanden.

Die concentrirte Schwefels. gefriert erst bei —34° R.; ihr spez. Gew. beträgt 1,85. Setzt man ihr noch eben so viel Wasser zu, als sie bereits als Hydrat enthält, so vermindert sich ihr sp. G. auf 1,78 und sie gefriert dann schon bei 0 R. ganz zu großen Krystallen, die erst bei + 6 R. zergehen. Diese Schwefelsäurekrystalle mit der größten Menge von Krystallwasser sind unter dem Namen des Eisöls (Oleum vitrioli glaciale) bekannt; man könnte sie auch als das 3te Hydrat der Schwefelsäure bezeichnen. Die Schwefelsäure läßt sich in rauchendes Nordhäuser Vitriolöl umändern, wenn man sie auf Eisenoxyd gießt, und die Mischung eine Zeit lang erhitzt, bis ein Theil des Wassers abdestillirt ist, dann bei neu angelegter Vorlage die Säure überdestillirt. Auch aus dem sauren schwefelsauren Kali oder Natron geht beim Glühen Nordhäuser Vitriolöl über, indem neutrale schwefelsaure Salze zurückbleiben. Selbst bei der Destillation der gewöhnlichen Säure geht nach Gmelin zuletzt zuweilen eine gewisse Menge wasserfreier Schwefels. über. Die Nordhäuser Vitriolsäure ist gewöhnlich mit Eisenoxyd, Gyps, Erden, schwefliger Säure, organischer Materie ꝛc. verunreinigt, welche Beimengungen bisweilen 2—3 pC. am Gewichte der Säure betragen. Obwohl die Nordhäuser Vitriolsäure höher im Preise steht, als die englische, so ist sie doch sehr gesucht, da sie in der Färberei zur Auflösung des Indigo den Vorzug vor der englischen Säure behauptet.

Die englische Schwefelsäure ist klar, farblos, von öliger Consistenz, geruchlos, übrigens aber ganz mit der von der wasserleeren Säure befreiten Nordhäuser Schwefels. übereinkommend. Gewöhnlich hat sie jedoch ein etwas geringeres sp. Gew., wenn nicht alles Wasser, welches sie mehr enthält, als zu ihrem Bestehen als Hydrat erforderlich ist, verdunstet worden ist. Sie kann mit mancherlei Stoffen verunreinigt seyn, so mit Salz- oder Salpetersäure, wenn das Abdampfen nicht weit genug fortgesetzt wurde, mit schwefels. Kali, mit Bleioxyd, von den Gefäßen herrührend, das sich beim Verdünnen der S. mit Wasser als schwefels. Bleioxyd abscheidet, dann mit den in dem Wasser, welches die Bleikammer enthält, befindlichen Salzen, welche

durch die Concentration der Schwefels. mit concentrirt worden sind. Sehr häufig enthält der Schwefel Arsenik, wo dann beim Verbrennen desselben die erzeugte Schwefels. mit arseniger S. oder Arsenikſäure verunreiniget wird. Diese höchst gefährliche Beimischung, die zuerst Martius sen. (Schw. Journ. 3, 363) bemerkte, findet sich jetzt häufig in der käuflichen Schwefelsäure und macht nothwendig, daß man sie jedesmal nach der unten angegebenen Weise prüft, ehe man sie zu irgend einem Gebrauch verwendet. Auch Selen, Titan, Kalk rc. hat sich in der Schwefels. gefunden. Die sehr mit schwefels. Kali verunreinigte S., hat oft ein sp. G. von 1,90. Zum medizinischen Gebrauch muß die Schwefelsäure durch Destillation gereinigt werden. Diese Arbeit ist aber schwierig auszuführen, weil die Destillation eine hohe Temperatur erfordert, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Stoffe zu Boden fallen, wodurch ein stoßweißes Kochen entsteht, das entweder die Retorte zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stoß eine Menge heißer Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben wird. Das Stoßen der Säure kann zwar durch einige Glassplitter, oder noch besser durch zusammengewickelten Platindraht, welchen man mit in die Retorte legt, verhindert werden; wenn aber, nachdem ein Theil der Säure überdestillirt ist, ein Theil der aufgelösten Substanzen sich ausscheidet und auf den Boden absetzt, so hilft das Platin nicht mehr. Den erwähnten üblen Umständen läßt sich jedoch dadurch vorbeugen, daß man die Retorte so in ein Sandbad stellt, daß auf dem Boden der Kapelle sich viel Sand befindet, zwischen den Wänden der Retorte und der Kapelle dagegen nur ein kleiner Zwischenraum vorhanden ist; alsdann findet das Kochen der Säure nur von den Seitenwänden der Retorte aus statt, und nicht vom Boden, auf welche Weise die Destillation sowohl schnell, als sicher vor sich geht. Eine kleine gut abgekühlte gläserne Retorte, die 3 bis 4 Pfund Säure fassen kann, eignet sich zur Reinigung der Schwefels. am besten. Dieselbe ist mittelst eines gläsernen Trichters, der mit einer langen Röhre versehen ist, bis etwas über die Hälfte ihres Raums mit der zu reinigenden S. anzufüllen und dann auf die eben erwähnte Weise auch so, daß ihr Hals abwärts hängt, ins Sandbad zu setzen; hierauf ist eine reine trockene Vorlage unlutirt anzulegen, und dann der Inhalt der Retorte langsam durch Kohlenfeuer bis zum Sieden desselben zu erhitzen, doch darf die Erhitzung nicht so stark werden, daß sich die Vorlage mit dicken Dämpfen erfüllt. Bei der Destillation der englischen Schwefels., wo dann eine solche zu wählen ist, die beim Verdünnen mit Wasser sich nur wenig trübt, folglich nicht viel schwefels. Blei enthält, geht immer zuerst etwas Wasser über, das gewöhnlich schweflige Säure, Salz- oder Salpetersäure enthält, weshalb die ersten Portionen des Destillats von dem folgenden durch Wechseln der Vorlage getrennt werden müssen. Dagegen geht bei Anwendung des Nordhäuser Vitriolöls zuerst die wasserleere Schwefels. in der oben erwähnten Form in die Vorlage über, und so wie die Entwickelung dieser Dämpfe nachläßt, hört auch das Kochen der Säure auf. Es ist dann ebenfalls eine neue Vorlage anzulegen, und nun erst durch vor-

sichtig verstärktes Feuer die eigentliche Destillation in Gang zu bringen, die so lange bei beiden Säuren fortzusetzen ist, bis der Rückstand nur noch ohngefähr $\frac{1}{12}$ der angewandten Menge der Säure beträgt. Das Destillat ist jetzt reine concentrirte Schwefelsäure (Acidum sulphuricum rectificatum), der Rückstand in der Retorte enthält dagegen die der rohen Säure beigemengten fixen Stoffe. Eine mit Arsenik verunreinigte Schwefelsäure eignet sich jedoch nicht zur Rektification, da wegen der Flüchtigkeit des Arseniks dieser größtentheils mit übergehen und der Säure beigemengt bleiben würde.

Die concentrirte Schwefels. zieht das Wasser begierig an, in welcher Form es ihr auch dargeboten werden mag; sie schmilzt Eis und nimmt Wasser aus der Luft auf, welches das 6fache ihres Gewichts, ja in ganz feuchter Luft sogar das 15fache, betragen kann; die Schwefels. gehört daher unter die besten Luftrocknungsmittel. Bei Vermischung der Schwefels. mit Wasser erfolgt eine große Temperaturerhöhung, so daß durch schnelles Hineingießen der Säure ins W. die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäß, wenn es von Glas ist, zersprengt wird. Diese Erhitzung ist so stark, daß das W., indem es sich mit der Säure mischt, an der Stelle, an welcher es geschieht, anfängt zu sieden; daher der Ton kommt, welcher dabei entsteht und dem ähnlich ist, welchen glühendes Eisen, in Wasser getaucht, bewirkt. Höchst gefährlich würde es seyn, das W. zur S. zu gießen. Das Zugießen der Säure zum W. darf daher nur in kleinen Antheilen und unter öfterem Umschütteln des Gefäßes geschehen; schneller und ohne Gefahr kann die Vermischung geschehen, wenn das W. mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung gesetzt und die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel gegossen wird, wobei die Vereinigung der S. mit dem W. nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit erfolgt; auch hat die S. hierbei keine Zeit zu Boden zu sinken. Auf eine andere Weise läßt sich die Vereinigung der Säure mit Wasser auch so bewerkstelligen, daß man die Säure zuerst in das Gefäß gießt, und dann an den Wänden des geneigten Gefäßes das Wasser in einem dünnen Strahl vorsichtig herunterlaufen läßt, wo dann das spec. leichtere Wasser die obere Schicht einnimmt und sich ganz allmählig mit der die untere Schicht bildenden Säure verbindet. Bei der Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser erleiden beide Stoffe eine Verdichtung, weshalb Wärme frei wird und das specifische Gewicht der Säure durch die Verdünnung mit Wasser in einem geringern Verhältnisse abnimmt, als es die Rechnung angibt. Werden 4 Theile Vitriolöl mit 1 Th. Eis oder Schnee, beide von der Temperatur 0 R., vermengt, so erfolgt augenblickliches Schmelzen des Eises oder Schnees unter Erhöhung der Temperatur auf + 80 R. Dagegen sinkt beim Vermengen von 4 Th. Eis mit 1 Th. Vitriolöl die Temperatur der Mischung bis auf — 20 R. herab, weil in diesem Falle das feste Wasser von der Säure Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es geschieht, wenn sich Salze in Wasser auflösen. Wird verdünnte Schwefelsäure destillirt, so geht anfangs nur Wasser über, und erst, wenn die rückständige Säure zum Hydrat gewor-

den ist, destillirt sie unverändert als solches in die Vorlage. Erhitzt man aber die Schwefelsäure in einem offenen Gefäße von einer Materie, durch welche sie keine Zersetzung erleiden kann, z. B. in einer Porcellanschale, oder einem Platintiegel, so verdampft sie in dicken, weißen Dämpfen, die sich aber nicht als saure Dämpfe verhalten; denn Lakmuspapier, sowohl feucht, als trocken, mitten in die Dämpfe gehalten, erleidet keine Veränderung der Farbe. (Klaproth und Wolfs chemisches Wörterbuch 4. B. S. 668).

Die meisten Metalle, so wie andere brennbare Stoffe, zerlegen die Schwefelsäure theilweise, wenn sie damit erhitzt werden; die Säure tritt einen Antheil Sauerstoff an jene Substanzen ab und wird zu schwefliger Säure desoxydirt. Bei den Metallen entsteht dann ein schwefelsaures Metalloxyd, indem der Theil der Schwefels., der nicht zersetzt wurde, mit der Salzbasis in Verbindung tritt, welche das Metall mit dem Sauerstoff des einen Theils der Säure erzeugte. Einige Metalle, wie Gold, Platin, Scheel rc., wirken gar nicht auf die Schwefels. ein. Wenn verdünnte Schwefels. mit solchen Metallen in Berührung kommt, welche fähig sind, das Wasser in der Glühhitze zu zerlegen, namentlich mit Eisen, Zink rc., so ersetzt hier gleichsam die Schwefels. die Stelle der Glühhitze; das Wasser, mit dem die Säure gemischt ist, wird zersetzt, es entbindet sich Wasserstoffgas, und die Säure löst das gebildete Oxyd zu einem schwefels. Salze auf. Die gänzliche Zerlegung der Schwefelsäure in ihre beiden Grundstoffe geschieht nur dann, wenn sie in ganz entwässertem Zustande, wie sie in Verbindung mit Salzbasen vorkommt, und wo sie eine größere Feuerbeständigkeit erhalten hat, mit Kohle, Phosphor, Wasserstoff rc. glühend behandelt wird.

Die Schwefelsäure hat aber auch die merkwürdige Eigenschaft, einige einfache Stoffe, nemlich Selen, Tellur und Silber, bei gewöhnlicher Temperatur aufzulösen, ohne dieselben vorher zu oxydiren. Gepulvertes Tellur wird vom Vitriolöl ohne Gasentwickelung vollkommen aufgelöst; Wasser scheidet es daraus wieder als Metall aus. Dasselbe geschieht mit Selen, welches sich mit schön grüner Farbe auflöst. Schwefel wird aber nur von der wasserleeren Schwefelsäure unverändert aufgelöst; mit gewöhnlicher concentrirter Schwefels. erhitzt wird derselbe zur schwefligen Säure oxydirt, die Schwefels. aber selbst in schweflige S. verwandelt. Die Schwefelsäure ist sehr ätzend für organische Stoffe. Kommt weißes Vitriolöl mit einer vegetabilischen Substanz, z. B. Zucker, Gummi rc., in Berührung, so wird die Säure braun, endlich schwarz, und jene Substanzen verlieren ihren organischen Bau; sie werden erweicht und gleichsam aufgelöst. Es scheidet sich aus ihnen Kohle ab, und die Säure ist, nachdem jene Veränderungen hervorgebracht worden sind, wässerig geworden, und enthält auch meistens etwas Essigsäure. Die große Verwandtschaft, welche die Schwefels. zum Wasser hat, stört das Gleichgewicht der Bestandtheile der organischen Substanz, und macht, daß ein Antheil Sauerstoff und Wasserstoff derselben sich zu Wasser verbinden, das die Schwefels. verdünnt, wobei Kohlenstoff sich ausscheidet, der die Säure dunkel färbt; der übrige Kohlenstoff tritt aber mit dem übrigen Wasser- und

Sauerstoff des organischen Körpers in einem solchen Verhältniß zusammen, daß Essigsäure entsteht. Die Schwefelsäure erleidet, außer daß sie durch das gebildete Wasser verdünnt worden, weiter keine Veränderung; die Gränze ihrer Wirkung ist die Sättigung mit Wasser. Ähnliche Wirkungen bringt die Schwefels. auf thierische Körper zuwege, nur sind die Erscheinungen verwickelter, da zugleich auch Ammoniak gebildet wird. Die ätzende Wirkung der Säure auf die Haut und die dadurch entstehenden heftigen Brände gehören hieher; es bildet sich auf Kosten des Gewebes der Haut Wasser, Ammoniak und Kohle, wodurch eine gänzliche Zerstörung der verbrannten Theile entsteht, welche sich durch einen schwarzbraunen Schorf anzeigt, der sich als ein fremder Körper abscheidet. Sobald aber bei Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen Wärme mit statt findet, so erfolgt die Zersetzung nicht allein rascher, sondern die Schwefelsäure selbst erleidet eine Zersetzung, sie tritt Sauerstoff an die organischen Stoffe ab und verwandelt sich selbst in schweflige Säure. Bleibt weißes Vitriolöl längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so wird es allmählich braun von den aus der Atmosphäre angezogenen organischen Ausflüssen. Schon am Sonnenlichte färbt sich die Säure etwas bräunlich von einer kleinen Menge durch Desoxydation gebildeter schwefliger Säure. Die gefärbte Vitriolsäure läßt sich durch bloßes Kochen wieder entfärben, weil bei der hohen Temperatur sowohl die schweflige S. als auch der aus der organischen Substanz herrührende Kohlenstoff durch weitere Zersetzung der Schwefelsäure zu Kohlenoxydgas oxydirt, entweicht. Auch kann die gefärbte Schwefelsäure durch etwas wenig hineingetröpfelte Salpetersäure entfärbt werden, wo bei statt findender Erhitzung der färbende Stoff durch den Sauerstoff der Salpeters. in Wasser und Kohlensäure verwandelt wird, während die desoxydirte Salpetersäure als Salpetergas entweicht.

Mit Alkohol und Wasser verbindet sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen; ersterer wird aber dabei mehr oder weniger verändert. Eine Mischung von 1 Th. rektifizirter Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser bildet die officinelle verdünnte Schwefels., den sogenannten Vitriolspiritus (Acidum sulphuricum dilutum; Spiritus Vitrioli). In diesem verdünnten Zustande ist die Schwefels. nicht mehr ätzend, wirkt auch auf die organischen Stoffe entweder gar nicht verändernd ein, oder letztere werden in andere Arten der organischen Materie verwandelt, wie z. B. Amylum in Schleim und dieser dann in Zucker. Die wasserleere Schwefelsäure besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff = 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff. Mit den Basen bildet die Schwefels. die schwefel- oder vitriolsauren Salze. Sie hat gegen die meisten Salzbasen unter allen Säuren die größte Verwandtschaft, daher sie zur Abscheidung sehr vieler Säuren von den Salzbasen dient. Nur in der Glühhitze wird sie durch Phosphor- und Boraxsäure aus ihren Salzen getrennt, so wie durch Sauerkleesäure aus ihrer Verbindung mit Kalkerde bei gewöhnlicher Temperatur. Mit den Alkalien verbindet sie sich zu neutralen und zu sauren Salzen; mit den alkalischen Erden aber nur zu neutralen und

mit den Erden und Metalloxyden zu neutralen und einigen basischen Salzen. Mit manchen Metalloxyden bildet sie auch saure Salze, die oft bei ihrer Auflösung in Wasser in basische und sehr saure Verbindungen zerfallen. Die sauren schwefelsauren Alkalien sind leichtlöslich, die neutralen schwefels. Salze größtentheils in Wasser löslich, die basischen aber alle unlöslich oder doch sehr schwer auflöslich in Wasser. Die schwefels. Kalkerde, Strontianerde und vorzüglich das schwefelsaure Bleioxyd sind nur wenig löslich. Fast unauflöslich in Wasser ist die schwefelsaure Baryterde, desgleichen in Salpetersäure, aber auflöslich in Vitriolöl. Alle in Wasser aufgelöste schwefelsaure Salze geben mit Auflösungen von Baryt und Bleioxydsalzen weiße Niederschläge von schwefelsaurer Baryterde oder schwefels. Bleioxyd. Letzteres Salz ist in nicht zu sehr verdünnter Salpetersäure auflöslich. In Wasser unauflösliche schwefelsaure Salze (schwefelsaure Baryterde ausgenommen) lösen sich in Salzsäure auf und werden dann durch Chlorbariumauflösung als schwefelsaure Baryterde gefällt. Die alkalischen neutralen und die alkalisch erdigen schwefelsauren Salze werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammoniaks, welches flüchtig ist, in der Hitze nicht zersetzt. Das saure schwefelsaure Kali und Natrum lassen in der Glühhitze den 2ten Antheil der Säure theils als rauchende nordhäuser Vitriolsäure, theils in schweflige Säure und Sauerstoffgas zersetzt, fahren. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Erden und Metalloxyden werden in der Hitze zerlegt. Die letztern Verbindungen heißen gewöhnlich Vitriole im Allgemeinen. In Alkohol sind die meisten schwefelsauren Salze unauflöslich, daher auch ein Gemisch von 6 Th. abs. Alkohol und 1 Th. Schwefels. kein kohlens. Salz zersetzt. Schüttet man zu einer wässerigen Auflösung derselben Alkohol, so scheiden sie sich krystallinisch aus. Mit Kohle geglüht, werden die schwefelsauren Salze, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammoniaks, reduzirt, und unter Entwickelung von kohlensaurem- oder Kohlenoxydgas meistens in Schwefelmetalle umgewandelt, wie die schwefels. Salze der fixen Alkalien, alkalischen Erden und vieler schweren Metalle; oder der Schwefel entweicht größtentheils oder ganz, wie bei den erdigen schwefelsauren Salzen; ähnlich zerlegend wirkt auch der Wasserstoff auf die schwefelsauren Salze, wenn er durch eine glühende Röhre geleitet wird, in welcher sich ein schwefelsaures Salz befindet, wobei sich zugleich aus dem Sauerstoff der Salzbasis und dem Wasserstoff des Gases Wasser erzeugt. Verdünnte wässerige Lösungen schwefelsaurer Alkalien und alkalischer Erden scheinen durch darin vertheilte organische Stoffe in Schwefelmetalle verwandelt zu werden, woraus sich erklärt, daß manche Mineralwasser durch Zersetzung des in ihnen aufgelösten Gypses Schwefelwasserstoffgehalt zeigen können.

Die reine Schwefelsäure ist wasserhell, geruchlos, besitzt das angegebene spec. Gewicht, und verflüchtigt sich in einem Platintiegel erhitzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Eine unreine Säure wird gewöhnlich schon durch Wasser getrübt, noch mehr aber beim Sättigen der vorher mit destill. Wasser verdünnten Säure mit Alkalien. Entsteht hiebei ein Niederschlag, so

nimmt derselbe, wenn er bleihaltig ist, durch aufgegossene wässerige Hydrothions. eine braunschwarze Farbe an; enthält er aber Eisenoxyd, so wird seine Auflösung in verdünnter Salzsäure durch Blutlaugensalz blau gefärbt erscheinen. Enthält die Schwefelsäure Thonerde oder Kalkerde, so scheiden sich diese ebenfalls bei der Sättigung der verdünnten S. mit Alkali aus; erstere wird von Ätzlauge aufgelöst, letztere aber aus ihrer Auflösung in Salpeters. durch Sauerkleesalz gefällt. Ist die Schwefelsäure mit Selen verunreinigt, so scheidet sich dieses als ein rothes Pulver aus, wenn die Säure mit Alkohol verdünnt wird. Salpeter und Salzsäure können ebenfalls der Schwefelsäure beigemengt seyn; erstere gibt sich zu erkennen, wenn beim Digeriren der Schwefels. mit Kupferfeile sich Salpetergas entwickelt, letztere, die Salzsäure, aber verwandelt sich in Chlor, das sich verflüchtigt und durch den Geruch bemerken läßt, wenn eine dergleichen Säure enthaltende Schwefels. mit Braunsteinpulver erwärmt wird. Schwefelsaures Kali bleibt beim Verdunsten der Säure im Rückstande, und kann daran erkannt werden, daß dessen Auflösung auf zugesetzte Weinsteinsäure nach einiger Zeit Weinsteinkrystalle ausscheidet. Eine jetzt häufig vorkommende höchst gefährliche Beimischung ist der Arsenik, der sowohl als arsenige Säure, als auch als Arsenikſäure in der Schwefelsäure gefunden worden ist. Die Arsenikſäure bleibt beim Verdampfen der Schwefels. im Rückstande, der dann auf glühende Kohlen geworfen, den bekannten Knoblauchgeruch entwickelt; auch kann sie in Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen dargestellt werden. Die arsenige Säure (weißer Arsenik) läßt sich jedoch nach Dulk (Berliner Jahrbuch XIX. Abth. 1. S. 247) am besten auf folgende Weise entdecken: Man verdünnt 1 Unze der zu prüfenden Säure mit einer gleichen Menge destillirten Wassers, übersättigt die Säure mit kohlensaurem Kali (wobei sich die Erhitzung bis zum Kochen der Masse steigert), bringt die breiartig gewordene Masse auf ein Filter, wäscht dieselbe mit kleinen Mengen kalten dest. Wassers aus, säuert das Waschwasser mit Salzsäure an und läßt nun Schwefelwasserstoffgas durchströmen. Bei vorhandener arsenigen Säure entsteht sogleich eine gelbe Trübung, und Schwefelarsen fällt zu Boden. Eine solche arsenikhaltige Schwefelsäure ist vor der Anwendung zu irgend einem pharmaceutischen Gebrauch nach vorheriger Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff von Arsenik zu befreien, und das Wasser nachher durch Erwärmen wieder zu entfernen. Beim Einkauf der rohen Schwefelsäure hat man noch darauf zu achten, daß nicht das 3te Hydrat derselben, welches schon bei 0 R. in Krystallen anschießt, untergeschoben werde.

Der Schwefel ist mehrerer Verbindungsstufen mit dem Sauerstoff fähig. In der Schwefels. ist er mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden. Niedrigere Oxydationsstufen des Schwefels sind: die Unterschwefelsäure, schweflige Säure und unterschweflige Säure.

Die schweflige Säure (Acidum sulphurosum), welche aus 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff besteht, bildet sich beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas, desgleichen beim Erhitzen

des Schwefels mit mehreren Metalloxyden, und wenn concentrirte Schwefelsäure über Substanzen erhitzt wird, welche derselben einen Theil ihres Sauerstoffs (nemlich 1 At. desselben) zu entziehen im Stande sind. Sie ist bei gewöhnlicher Pression und Temperatur Gas. Am leichtesten erhält man sie, wenn man gleiche Theile Kupfer oder Quecksilber und Vitriolöl in einer Retorte mit einander bis zum Kochen erhitzt, und das sich entbindende Gas über Quecksilber auffängt. Die eine Hälfte der Schwefelsäure gibt hiebei ein Drittel ihres Sauerstoffs an das Metall ab, wird dadurch zu schwefliger Säure, welche gasförmig entweicht, und das gebildete Oxyd verbindet sich mit der anderen Hälfte der Schwefels. zu einem schwefelsauren Salze. In großer Menge läßt sich auch das schwefligsaure Gas, aber mit kohlensaurem Gas vermengt, gewinnen, wenn man zur Zerlegung der Schwefelsäure Holz oder Kohle anwendet. Man vermischt zu diesem Zweck in einer Retorte gepulverte Holzkohle mit so viel Vitriolsäure, daß die Masse nur feucht erscheint. Beim Erhitzen derselben, das bis zur Trockne des Inhalts der Retorte fortgesetzt werden kann, entwickelt sich ein gleichförmiger Strom eines Gases, welches aus 2 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Kohlensäuregas besteht. Das auf diese Weise erhaltene schwefligs. Gas eignet sich vorzüglich zur Darstellung der schwefligsauren Salze; denn leitet man dasselbe in eine Auflösung von einem kohlensauren Salze, so bilden sich saure kohlensaure Salze und schwefligsaure Salze; da aber die schweflige Säure eine größere Verwandtschaft zu den Basen hat, als die Kohlensäure, so wird beim fernern Einströmen des Gases die Kohlensäure durch die schweflige Säure vollständig ausgetrieben, so daß in der Flüssigkeit nur schwefligsaure Salze zurückbleiben.

Das schwefligsaure Gas ist farblos, besitzt den eignen durchdringenden erstickenden Geruch des brennenden Schwefels, der so heftig ist, daß es, unmittelbar in die Nase fahrend, großen Schmerz verursacht, und hat einen schwach säuerlichen Geschmack. Es ist weder zum Athmen tauglich noch fähig, brennbare Stoffe in sich brennen zu lassen. Deshalb dient brennender Schwefel dazu, den zuweilen in den Schornsteinen sich entzündenden Ruß augenblicklich zu ersticken. Eingeathmet reizt das schwefl. Gas zum Husten und bewirkt in größerer Quantität Erstickung; in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemengt, ist es vollkommen unschädlich. Gegen den von schwefligs. Dämpfen in den Respirationswerkzeugen erzeugten Reiz empfiehlt Hänle (Buch. Rep. I. 14) das Einathmen von Dämpfen rauchender Salpetersäure als das beste Besänftigungsmittel. Es röthet die Lakmustinktur, so wie den Veilchensaft anfangs, zerstört dann aber die Farbe ganz und wird vom Kalkwasser verschluckt, ohne daß dieses trübe wird, indem die entstandene schwefligsaure Kalkerde in Wasser auflöslich ist. Verschiedene vegetabilische und animalische Stoffe werden durch die schweflige Säure entfärbt, indem die Säure dem Farbestoff entweder Sauerstoff entzieht, und so die Farbe zerstört wird, oder indem sie sich damit verbindet und farblose Verbindungen bildet, die durch andere Stoffe wieder zerlegt werden. Dieser letzte Fall tritt bei der durch die schweflige Säure gebleichten Rose ein, wo die Schwefelsäure, indem sie die

schweflige Säure austreibt, die Farbe wiederum herstellt. Andere durch die schweflige Säure entfärbte Stoffe erhalten auch schon dadurch ihre Farbe wieder, daß sie eine Zeitlang der freien Luft ausgesetzt sind. Beim Bleichen der wollenen Zeuge mit schwefliger S. (dem sogenannten Schweseln) tritt aber der erste Fall ein, wo durch die schweflige S. die Farbe ganz zerstört wird. Trocknes schwefligs. Gas erleidet, mit trocknem Sauerstoffgas gemengt, keine Veränderung; wird aber 1 Volum schwefliger S. und 1 Vol. Sauerstoffg. mit hygroskopisch feuchtem Platinmohr in Berührung gebracht, so verdichten sich beide Gasarten zu rauchender Schwefelsäure. Trocknes Schwefelwasserstoffgas und schweflige S. wirken gleichfalls nicht auf einander; in Berührung mit Wasser zersetzen sie sich jedoch sogleich, indem Schwefel sich ausscheidet und Wasser sich bildet. Durch starken Druck und Erkältung geht das schwefligs. Gas in eine wasserhelle Flüssigkeit über von 1,43 spec. Gew., die bei —10° kocht und beim raschen Verdunsten so große Kälte erregt, daß dadurch Quecksilber, ja sogar Alkohol zum Gefrieren gebracht werden kann. Wird die gasförmige schweflige S. in verschlossenen Gefäßen einem heftigen Feuer ausgesetzt, so verwandelt sie sich zum Theil unter Abscheidung von Schwefel in vollkommene Schwefelsäure. Die schweflige Säure besitzt ferner eine gährungs- und fäulnißwidrige Kraft; schon einige Blasen schwefligs. Gases, die man in Most streichen läßt, sind hinreichend, dessen Gährung zu verhüten. Man schützt daher gegohrne weinartige Flüssigkeiten, als Wein, Bier, vor der Essiggährung dadurch, daß man sie auf Fässer füllt, die vorher mit Schwefel eingebrannt sind, wodurch die atmosphärische Luft verjagt und der Raum mit schwefliger Säure erfüllt wird.

Zum Wasser hat das schwefligs. Gas eine große Anziehung, so daß es nicht allein von kaltem, sondern auch von heißem Wasser, doch langsamer, verschluckt und mit ihm zu wässeriger schwefliger Säure wird. So absorbirt auch das Eis die gasförmige schweflige S. und schmilzt augenblicklich. Um die wässerige schweflige Säure darzustellen, läßt man das schwefligs. Gas gleich bei der Entwicklung in kaltes destill. Wasser treten, bis dieses damit gesättigt ist. In früheren Zeiten wurde die wässerige schweflige Säure, die den Namen flüchtiger Schwefelgeist (spiritus sulphuris per Campanam) führte, durchs Verbrennen des Schwefels unter einer feuchten Glasglocke dargestellt, wobei die sich bildende schweflige S. in Verbindung mit den wäßrigen Dünsten sich an den Wänden der Glocke zu Tropfen verdichtete und in die darunter gestellten Gefäße abfloß. Der Schwefelgeist läßt sich auch leicht auf die Weise erhalten, daß man eine Unze Vitriolöl mit einer Drachme Schwefel eine Viertelstunde kocht, und dann die goldgelbe Lösung mit 6 Unzen Wasser verdünnt. Die wässerige schweflige Säure besitzt den Geruch des Gases und einen sauern schweflichten Geschmack. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sie gefriert bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt des Wassers, ohne daß die gasförmige Säure entweicht, wird sie aber in einem pneumatischen Apparat stark erhitzt,

so entbindet sich schwefligsaures Gas, und es bleibt eine trübe, Schwefelsäure nebst ausgeschiedenem Schwefel enthaltende Flüssigkeit, zurück.

Von den schwefligsauren Salzen war früher nur das schwefligsaure Kali unter dem Namen Stahls Schwefelsalz (Sal sulphuratum Stahlii) als Arzneimittel gebräuchlich. Dieses Salz wurde aber nicht direkt aus der schwefligen Säure und dem Kali bereitet, sondern auf die Weise dargestellt, daß man mit Kaliauflösung getränkte Leinwand in einer Glasglocke aufhing, in derselben Schwefel verbrannte, die Leinwand nachher mit Wasser auswusch, und aus der Lauge durch Verdunsten das Salz in Krystalle brachte. Das oben beim Salpeter erwähnte, mit dem Namen Glasers Polychrestsalz bezeichnete Salz ist ein mit schwefels. Kali vermengtes schwefligsaures Kali. Das schwefligsaure Kali ist in Wasser leicht auflöslich, hat einen bitterlich-stechend-schwefligen Geschmack und verwandelt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Kali.

Unterschwefelsäure bildet sich beim Durchleiten der schwefligen Säure durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver, wo die schweflige Säure Sauerstoff aus dem Braunstein aufnimmt und sich zur Unterschwefelsäure, zum Theil auch zur Schwefelsäure oxydirt. Beide gebildete Säuren verbinden sich mit dem zu Oxydul desoxydirten Braunstein zu Salzen, die in der Flüssigkeit aufgelöst sind, die man nun durch überschüssig zugesetztes Barytwasser in Barytsalze verwandelt. Die schwefelsaure Baryterde scheidet sich hiebei nebst dem Manganoxydul aus, während die unterschwefelsaure Baryterde in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Durch Verdunsten wird letzteres Salz zum Krystallisiren gebracht, dann wieder in wenig Wasser aufgelöst, durch zugetröpfelte Schwefelsäure der Baryt als Schwerspath niedergeschlagen, die Flüssigkeit, welche nun die in Freiheit gesetzte Unterschwefelsäure aufgenommen hat, von dem Niederschlag abfiltrirt und durch behutsames Verdunsten bis zu einem spec. G. von 1,347 gebracht. Die Unterschwefelsäure erscheint als eine wasserhelle, geruchlose, stark saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt und eben dieser Zersetzung wegen sich nicht weiter als zu dem angegebenen sp. G. concentriren läßt. Sie besteht aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff.

Unterschweflige Säure erzeugt sich, wenn man Zink oder Eisenfeilspäne in wäßriger schwefliger Säure auflöst, wo sich das Metall durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff aus der Säure oxydirt und die schweflige S. in unterschweflige S. verwandelt, die sich sogleich mit dem entstandenen Oxyd zu einem Salz verbindet. Sie läßt sich nicht isolirt darstellen, sondern zerfällt, wenn man ihre Salze mit einer stärkeren Säure behandelt, sogleich in Schwefel und schweflige Säure. Ihre Bestandtheile sind 1 At. Schwefel und 1 At. Sauerstoff.

Schwefelsaure officinelle Salze.

Ammoniacum sulphuricum. Sulphas ammoniacus. Sal. ammoniacum secretum Glauberi. Schwefelsaures Ammoniak. Glaubers geheimer Salmiak.

Das schwefelsaure Ammoniak wird zwar nicht mehr als Arzneimittel angewandt, dient aber zur fabrikmäßigen Darstellung des Salmiaks und wird auch zur Ausscheidung des Ammoniaks benutzt. Es ist durch Sättigung der Schwefelsäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak und durch behutsames Verdunsten der neutralen Lauge in plattgedrückten prismatischen Krystallen darzustellen, die an der Luft etwas feucht werden und sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem W., aber nicht im Alkohol, auflösen. Der Geschmack dieses Salzes ist scharf bitterlich; in der Hitze schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, ist dieses verdunstet, so verflüchtigt sich Ammoniak, dann sublimirt sich schwefligsaures und wenig schwefelsaures Ammoniak, zugleich entbindet sich auch Wasser und Stickgas, da ein Theil der Säure und des Ammoniaks sich zersetzen und der Sauerstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser zusammentritt, der Stickstoff des letztern aber gasförmig entweicht. Im Großen wird das aus dem gefaulten Urin oder durch trockne Destillation der Knochen gewonnene unreine kohlensaure Ammoniak durch Behandlung mit Eisenvitriol oder Gyps in schwefelsaures Ammoniak verwandelt. Das schwefelsaure Ammoniak läßt sich auch mit Schwefelsäure übersättigen und bildet dann ein in unregelmäßigen Schuppen krystallisirendes Salz, das an der Luft zerfließt und sich noch leichter als das neutrale Salz in Wasser auflöst.

Kali sulphuricum. Sulphas kalicus. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Schwefelsaures Kali. Doppelsalz. Vitriolisirter Weinstein.

Das schwefelsaure Kali findet sich in der Asche der meisten Pflanzen, daher es auch der rohen Pottasche in ziemlich bedeutender Menge beigemengt ist. Es macht ferner einen Bestandtheil einiger thierischen Flüssigkeiten und mancher Mineralwasser aus. In bedeutender Menge wird es bei verschiedenen chemischen Arbeiten als Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei Ausscheidung der Bitterde aus dem Bittersalz mittelst kohlens. Kali, bei Bereitung der Salpeters. ꝛc., so daß man nicht nöthig hat, es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen. Letzteres kann jedoch leicht geschehen, wenn man verdünnter Vitriolsäure so lange eine Auflösung des kohlensauren Kalis zusetzt, bis das Aufbrausen nachläßt und die erhaltene neutrale Salzlauge zur Krystallisation befördert; oder man gießt zu einer heißen Auflösung des Eisenvitriols so lange eine ebenfalls heiße Kalianflösung, als noch ein Niederschlag entsteht, von welchem dann sogleich die noch warme Lauge abzugießen

und durchs Verdunsten derselben das durch Austausch der Bestandtheile beider Salze entstandene schwefelsaure Kali zum Anschießen zu bringen ist. Das im Handel vorkommende Doppelsalz wird größtentheils aus dem bei Bereitung der Salpetersäure in der Retorte bleibenden Rückstand gewonnen, den man in Wasser auflöst, die Auflösung, welche überschüssige Säure enthält, mit Kali sättigt und zur Krystallisation befördert. Desgleichen läßt sich auch der Rückstand von der Reinigung der Pottasche durch Auflösen in kochendem Wasser auf vitriolisirten Weinstein benutzen, und eben so kann derselbe aus der bei Zersetzung des Bittersalzes mittelst kohlensauren Kalis über der ausgeschiedenen Bittererde stehenden Flüssigkeit durchs Verdunsten derselben gewonnen werden. Immer aber muß das käufliche Salz, wenn es zum medizinischen Gebrauch bestimmt ist, durch nochmaliges Auflösen in seinem 4fachen Gewichte kochenden Wassers und nachheriges Krystallisiren gereinigt werden. Nur das gut krystallisirte und sehr weiße rohe schwefelsaure Kali ist nach vorherigem Waschen mit kaltem Wasser ohne weiteres Umkrystallisiren zum Arzneigebrauch anzuwenden.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Auflösung in doppelt 6seitigen Pyramiden, kommt aber gewöhnlich in zusammenhängenden Stücken vor, die aus lauter wenig zu unterscheidenden Krystallen zusammengesetzt sind. Öfters ist bei der Krystallisation dieses Salzes, vorzüglich bei Nachtzeit, ein Leuchten bemerkbar. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft; ihr spec. G. ist 1,73, der Geschmack ist scharf bitterlich, salzig. Das Salz löst sich schwer im kalten, leichter im kochenden Wasser; 9 Theile desselben erfordern bei 0° 100 Th. Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es ganz unauflöslich. Soll das schwefelsaure Kali Flüssigkeiten beigemengt werden, so ist es nicht kochend darin aufzulösen, sondern blos, fein gepulvert, damit zu schütteln; denn da es zum größten Theil sich während des Erkaltens der Flüssigkeit herauskrystallisirt, so können die scharfen festen Krystalle beim Einnehmen leicht Blutspeyen und andere üble Zufälle erregen (Dörffurts Apothekerb. 2. Abth. S. 1146). Im Feuer knistern die Krystalle und kommen erst bei starker Glühhitze in Fluß; nur bei anhaltender heftiger Gluth verflüchtigt es sich endlich unzersetzt. Mit Kieselerde schmilzt es zu Glas, indem es zugleich zersetzt wird und seine Schwefelsäure zum Theil als schweflige Säure verliert. Durch Glühen mit Kohle im bedeckten Tiegel verwandelt es sich in erstes Schwefelkalium, indem der Kohlenstoff dem Kali und der S. sämmtlichen Sauerstoff entzieht, worauf der Schwefel und das Kalium mit einander in Verbindung treten. Mehrere Säuren entziehen dem schwefels. Kali die Hälfte der Basis und verwandeln es in saures schwefels. Kali. Es besteht aus gleichen Atomen Kali und Schwefelsäure, ohne Krystallwasser zu enthalten.

Ein reines schwefelsaures Kali muß völlig farblos, neutral und feuerbeständig seyn. Seine Auflösung im Wasser darf durch Ätzlauge, Silbervitriolauflösung, Schwefelwasserstoffsäure und Blutlauge nicht gefällt, getrübt oder gefärbt werden. Ein mit Zinkvitriol verunreinigtes schwefels. Kali, wel-

ches zuweilen im Handel vorkommt, wird in Wasser aufgelöst durch zugesetzte kohlensaure Kaliauflösung weiß gefällt, der entstandene Präcipitat (kohlens. Zinkoxyd) aber durch Ätzammoniakflüssigkeit wieder aufgelöst.

Verbinden sich 2 At. Schwefels. mit 1 At. Kali, so entsteht das doppelt oder saure schwefels. Kali (Bisulphas kalicus, Kali sulphuricum acidum), das als Nebenprodukt bei Bereitung der Salpeters. erhalten wird, wenn man auf 1 At. Salpeter 2 At. Vitriols. einwirken läßt. Direct kann es aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden, wenn man 49 Vitriolöl mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt, in der sauren Flüssigkeit 87,2 Th. schwefelsaures Kali auflöst, und die Auflösung in einer Porcellanschale entweder zur Krystallisation oder bis zur Trockne abdampft. Desgleichen entsteht dieses Salz, wenn man 7 Th. Vitriolöl mit 7 Th. Wasser vermischt und so schnell, als es das Aufwallen der Mischung zuläßt, 4 Theile zerriebenes kohlensaures Kali hinzuschüttet, wo es schon während des Erkaltens der Flüssigkeit in Krystallen anschießt.

Das saure schwefels. Kali bildet Prismen, die an der Luft auf der Oberfläche schwach verwittern. Sein Geschmack ist stark sauer, fast beißend; es kommt in der Hitze leicht in Fluß und fließt, wenn alles Wasser verdunstet ist, wie Öl. Es erfordert zur Auflösung 2 Theile kaltes Wasser, von kochendem aber nur etwas über die Hälfte seines Gewichts. Löst man 1 Theil saures schwefels. Kali in 1½ Th. kochendem W. auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil als einfach saures Salz heraus. Auch durch Alkohol wird aus der Auflösung neutrales Salz gefällt. Das saure schwefelsaure Kali enthält 2 At. Krystallwasser. Dieses Krystallwasser entläßt das Salz aber erst in einer solchen Hitze, wobei es selbst zersetzt wird. Der 2te Antheil der Säure zerfällt dann zum Theil in Sauerstoffgas und schweflige Säure, während der andere Theil als wasserhaltende Säure abdestillirt. Als Rückstand bleibt neutrales schwefelsaures Kali.

Natrum sulphuricum. Sulphas natricus. Sal mirabile Glauberi. Schwefelsaures Natrum. Glaubersalz.

Das Glaubersalz entsteht, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit kohlensaurem Natrum vollkommen sättigt, die neutrale Lauge bis zum Salzhäutchen verdunstet und diese dann der Kälte aussetzt, wo das Salz in großen Krystallen anschießt. Es kommt indessen schon in so großer Menge in der Natur fertig gebildet vor, wird auch als Nebenprodukt bei manchen chemischen Arbeiten so häufig erhalten, daß der Fall fast nicht mehr eintritt, es direkt aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen zu müssen. So findet es sich als festes Mineral nahe an der Oberfläche der Erde, in der Gegend von Astracan auf dem Boden ausgetrockneter Seen, desgleichen in Lappland, in Sibirien und andern Ländern mehr. Viele Mineralquellen und Salzsoolen

enthalten es oft in bedeutender Menge, so daß es daraus durch Krystallisation abgeschieden wird. Der Pfannenstein glaubersalzhaltiger Salzsoolen gibt durchs Auslaugen ebenfalls Glaubersalz; so werden auch die Mutterlaugen derjenigen Salinen, welche Bittersalz enthalten, auf Glaubersalz benutzt, indem man sie einige Grade unter 0 erkalten läßt, bei welcher Temperatur sich Bittersalz und Kochsalz gegenseitig in Glaubersalz und salzsaure Talkerde zersetzen. Als Nebenprodukt wird das Glaubersalz gewonnen bei Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Schwefels., bei der Salmiakfabrikation aus schwefels. Ammoniak und Kochsalz, so wie bei Ausscheidung der kohlens. Talkerde durch kohlens. Natrum. Auflösungen von Alaun und Kochsalz, schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz zerlegen sich ebenfalls durch doppelte Wahlverwandtschaft in Glaubersalz und salzsaure Alaunerde oder Eisenchlorid. Wird ein Gemenge aus schwefels. Eisenoxyd und Kochsalz in einem eisernen Cylinder der Glühhitze unterworfen, so sublimirt sich Eisenchlorid und auf dem Boden ist das Glaubersalz zu einer Salzkruste zusammengebacken, auf welcher sich noch eine Lage Eisenchlorid befindet. Nachdem man letzteres abgenommen hat, löst man das Glaubersalz in heißem W. auf, setzt der Auflösung so lange Schwefelnatriumlösung zu, als noch Schwefeleisen niederfällt, filtrirt die Flüssigkeit hell ab und befördert sie zur Krystallisation. Der Rückstand von der Bereitung der Salzsäure ist auf Glaubersalz zu benutzen, wenn derselbe in einem irdenen Gefäße in der kleinsten Menge kochendem W. aufgelöst und mit kohlens. Natrum vollständig gesättigt wird. Eben so erhält man aus der bei Bereitung der Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit, nach vorheriger Sättigung derselben mit Schwefels. Glaubersalz. Das käufliche Salz muß jedoch, da es mit fremden Salzen verunreinigt vorkommt, durch Umkrystallisiren gereinigt und die Krystalle in mäßiger Wärme getrocknet werden. Es ist am besten an einem etwas feuchten Ort aufzubewahren. Enthält das Glaubersalz auch metallische Beimengungen, so ist es in seinem aufgelösten Zustande mit so viel Schwefelcalcium- oder Schwefelnatriumauflösung zu versetzen, als zur Fällung der metallischen Oxyde erforderlich ist, wo dann die filtrirte Auflösung durch Krystallisation reines Glaubersalz liefert. Ein zu großer Zusatz von Schwefelleber läßt sich durch eine gesättigte Auflösung von Chlorkalk beseitigen, von welcher man der Salzauflösung so viel hinzusetzt, bis sich der schwefliche Geruch verloren hat, sie dann mit etwas Kohlenpulver aufkocht, filtrirt und zur Krystallisation befördert.

Das Glaubersalz bildet große, durchsichtige sechsseitige Säulen mit gestreiften Flächen und sechsseitigen Endspitzen; aus großen Quantitäten Lauge schießen zuweilen Krystalle von ungewöhnlicher Größe an. Dieses Salz hat einen kühlenden, hintennach etwas bitterlich salzigen Geschmack, ist unauflöslich im Alkohol, aber leicht auflöslich im Wasser mit Kälteerzeugung. 100 Th. Wasser nehmen bei 0 R. 12 Theile auf, bei 20° 100, bei 26, 322. Bei fernerer Erhitzung nimmt die Auflöslichkeit wieder ab, so daß bei 40 sich nur 262 Theile in 100 W. lösen. Das Glaubersalz kann nur durch Abkühlen der Auflösung krystallisiren; wegen seiner großen Auflöslichkeit gibt es beim Ab-

dampfen der Auflösung kein eigentliches Salzhäutchen, sondern gerinnt, wenn das Abdampfen zu lange fortgesetzt wird, zu einem unförmlichen Salzklumpen. Wenn man aber die heiße Auflösung des Glaubersalzes bis zum Erkalten umrührt, so bildet es kleine spießige Krystalle, die öfters dem Bittersalz beigemengt sind. Das Glaubersalz enthält in krystallinischem Zustande 56,76 pC. Wasser, kann aber auch aus einer warmen Auflösung ohne Wasser krystallisiren, wie dieß der Fall ist, wenn das Salz aus einer concentrirten Auflösung bei einer Temperatur über 26/4 anschießt. Die sonderbare Erscheinung, die das schwefels. Natrum zeigt, daß nemlich der Punkt der größten Löslichkeit bei ungefähr 26/4 statt findet, und über und unter dieser Temperatur die Löslichkeit abnimmt, hängt unstreitig mit der Bildung des wasserfreien Salzes zusammen. Denn bis 26/4 ist ein Körper, der Krystallwasser enthält, in der Auflösung, jenseits dieser Temperatur ist ein Körper ohne Krystallwasser, also eine andere Verbindung, aufgelöst (Mitscherlich Poggend. Ann. 1828. Nr. 1. S. 140). Es geschieht zuweilen, daß, wenn die gesättigte Auflösung des Glaubersalzes langsam bis zur gewöhnlichen Temperatur abkühlt, keine Krystallisation des Salzes erfolgt, daß aber geringe Einflüsse, namentlich Erschütterung oder Hineinwerfen eines schon gebildeten Krystalls in die Lauge die Krystallisation auf überraschende Weise plötzlich hervorruft. Diese Verhinderung der Krystallisation erfolgt aber nicht allein, wenn die Luft von der Salzauflösung durch Verschließen der die heiße Lösung enthaltenden Flasche oder durch Bedecken der Flüssigkeit mit Terpentinöl abgehalten wird, sondern sie hat selbst dann zuweilen statt gehabt, als die gesättigte Salzauflösung in einem weiten Gefäße ruhig verkühlte. Anderemale trat die Krystallisation auch bei sorgfältiger Abhaltung der Luft ein, und überhaupt glückte der Versuch bald und glückte bald nicht, ohne daß der Luftzutritt dabei von Einfluß zu seyn schien. So konnte auch manchmal die Auflösung lebhaft und wiederholt geschüttelt werden, ohne zu krystallisiren; eben so bewirkte Hineinwerfen eines schon gebildeten Glaubersalzkrystalls bald die Krystallisation, anderemale wieder nicht (Ogden Centr. B. 1833. S. 74).

Das krystallisirte Glaubersalz zerfließt schon bei mäßiger Wärme. Bei fortgesetzter Einwirkung des Feuers verdunstet das Wasser, und das Salz bleibt als ein weißes Pulver zurück, welches dann erst bei der Glühhitze in feurigen Fluß kommt, ohne flüchtig zu seyn oder zerlegt zu werden, denn nur erst in starker Weißglühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. An der Luft geht das Krystallisationswasser gleichfalls, zugleich mit der Durchsichtigkeit des Salzes und seiner Form verloren, indem es nemlich nach und nach in ein weißes Pulver zerfällt, oder verwittert. Das zerfallene Glaubersalz (Sal Glauberi dilapsum. Natrum sulphuricum siccatum) erhält man leicht auf die Weise, daß man die zerkleinerten Krystalle auf mit Papier belegten Spansieben zollhoch ausbreitet, und leicht bedeckt eine Zeitlang der Lufteinwirkung in der Sonnen- oder einer gemäßigten Stubenwärme aussetzt, bis sie völlig zu einem lockeren trocknen Pulver zerfallen sind. Übergießt man das zerfallene Glaubersalz mit der Hälfte seines Gewichts Wassers, so erstarrt das Ge-

menge zu einer festen Masse, welche Erscheinung ehemals als ein chemisches Wunderwerk angestaunt wurde. Das Glaubersalz kann durch Kohle in Schwefelnatrium verwandelt werden, wie das schwefelsaure Kali. Es schmilzt mit Kieselerde in starker Glühhitze zusammen, so daß, wenn etwa gleiche Theile trocknes Glaubersalz und Kieselerde zusammengeschmolzen werden, vollkommene Verglasung entsteht. Die Schwefelsäure verflüchtigt sich hiebei; auch soll sich Stickgas mit entwickeln. Die Schmelzung des Gemenges aus Glaubersalz und Kieselerde wird durch Zusatz von Kohle sehr befördert. Das Kali ist der Schwefelsäure näher verwandt, als das Natrum; wenn man daher eine Lösung des schwefelsauren Natrum mit Ätzlauge zusammenbringt, und zur Krystallisation befördert, so schießt zuerst schwefelsaures Kali an, und in der übrigen Lauge befindet sich Ätznatrum. Noch leichter zerlegen sich kohlensaures Kali und schwefels. Natrum vermöge doppelter Wahlanziehung. Das schwefels. Natrum besteht aus 1 At. Natrum, 1 At. Schwefels. und 10 At. Wasser = 19,89 Natrum, 24,85 Schwefels. und 56,76 Wasser. Es kann eine verschiedene Menge Krystallisationswasser aufnehmen; so enthält dasjenige, welches sich aus der gesättigten Auflösung in der Wärme krystallisirt, 8 At. Krystallwasser.

Das Glaubersalz muß farblos und neutral seyn, in warmer Luft leicht zu einem schneeweißen Pulver zerfallen, mit Ätzkali zusammengerieben, weder durch den Geruch, noch durch weiße Dämpfe, wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Papierstreif darüber gehalten wird, entweichendes Ammoniak bemerken lassen, und in seiner wässerigen Lösung dürfen Ätzlauge und kohlensaure Kalilösung keinen Niederschlag hervorbringen, sonst enthält es Bittersalz oder Alaun. Kochsalz und salzsaure Bittererde werden durch schwefelsaure Silberauflösung angezeigt. Metallische Verunreinigungen lassen sich durch Hydrothionsäure, Kaliumeisencyanur und Gallustinktur entdecken. Eisen- und Kupferoxyde geben dem Salze eine gelbliche oder grünliche Farbe. Bei Kupfergehalt entsteht in der Auflösung durch hinzugetröpfelte Ammoniakflüssigkeit eine hellblaue Farbe; auch nimmt ein in die Auflösung gestelltes, polirtes Eisenstäbchen einen kupfernen Überzug an. Bleihaltiges Glaubersalz trübt sich bei der Auflösung in Wasser; es fällt Bleivitriol als ein weißes Pulver nieder, das, mit flüssiger Hydrothionsäure übergossen, eine schwarzbraune Farbe annimmt.

Das Glaubersalz kann gleich dem schwefels. Kali noch 1 At. Säure aufnehmen, wo es dann das saure oder zweifach schwefelsaure Natrum darstellt. Bei Bereitung der Salzsäure aus 1 At. Kochsalz mit 2 At. Vitriolöl wird es als Nebenprodukt gewonnen, desgleichen wird es auch erhalten, wenn man 7 Theile Schwefelsäure mit 10 Th. wasserfreien Glaubersalzes in einem Porcellangefäß so lange erhitzt, bis das Gemenge nicht mehr kocht, sondern ruhig fließt. Das Kochen entsteht durch das Entweichen des Wassers der Schwefelsäure. Das saure schwefelsaure Natrum ist in W. leicht löslich, es krystallisirt aus der kochendheiß gesättigten Auflösung beim Erkal-

ten in Prismen, gibt, der Glühhitze ausgesetzt, wasserfreie Schwefelsäure und geht dabei in einfach schwefelsaures Salz zurück.

Baryta sulphurica. Sulphas baryticus. Spathum ponderosum. Schwefelsaure Baryt- oder Schwererde. Schwerspath.

Die schwefelsaure Baryterde kommt im Mineralreiche häufig vor, theils krystallisirt (eigentlicher Schwerspath), theils ungeformt, pulverig (Schwerspatherde). Der krystallisirte Schwerspath weicht jedoch in seiner Gestalt vielseitig ab; theils bildet er geschobene 4seitige Tafeln, theils ist er dolch- oder säulenförmig, zuweilen auch kubisch krystallisirt, und ist entweder undurchsichtig, oder halb oder ganz durchsichtig. Künstlich wird die schwefelsaure Baryterde immer da erzeugt, wo Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz mit Baryterde oder einem in Wasser aufgelösten Barytsalz in Berührung kommen, wo sie als ein weißes Pulver erscheint. Der natürliche Schwerspath ist der schwerste unter allen Steinarten; sein sp. G. geht von 4, bis zu 4,5. Außer dem pulverförmigen fühlen sich alle übrigen Schwerspatharten weich und kalt an, geben aber wegen ihrer geringen Härte mit dem Stahl keine Funken. In Wasser ist der Schwerspath fast ganz unauflöslich; 43000 Th. Wasser lösen nur einen Theil davon auf; eben so unauflöslich zeigt er sich auch in verdünnten Säuren. Von Vitriolöl wird er aber in der Siedhitze aufgelöst, fällt jedoch daraus als ein weißes Pulver zu Boden, wenn man der Auflösung schnell W. zusetzt. Die schwefelsaure Baryterde ist geschmacklos, nicht giftig; sehr schwer schmelzbar, so daß sie erst in starker Glühhitze in Fluß kommt, wobei sie im Augenblick des Flüssigwerdens einen phosphorischen Schein verbreitet. Wird der krystallisirte Schwerspath geglüht, wobei er knisternd in kleine Stücke zerspringt, und noch glühend in kaltem Wasser abgelöscht, so wird er mürbe und läßt sich leichter pulvern. Durch Glühen mit Kohle verwandelt sich die schwefelsaure Baryterde in Schwefelbarium, indem nemlich der Kohlenstoff sowohl der Säure als der Erde den Sauerstoff entzieht.

Schwefelsäure und Baryterde haben gegenseitig zu einander die größte Verwandtschaft (nur die in der Rotanhiawurzel enthaltene Säure gibt mit Baryterde ein Salz, welches durch Schwefelsäure nicht gefällt wird), daher jedesmal schwefelsaure Baryterde entsteht, wenn Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz mit Barytwasser oder einem aufgelösten Barytsalz in Berührung kommt. Die Barytsalze sind demnach die vorzüglichsten Reagentien auf Schwefelsäure. Geschieht die Fällung der schwefels. Baryterde in neutralen Flüssigkeiten von einer gewissen Consistenz oder bei Anwesenheit eines Natrumsalzes, so ereignet sich nach Berzelius oft der Fall, daß solche nicht niedersinkt, und daß sie mit durch das Filtrum läuft, wenn man die Flüssigkeit abzufiltriren versucht. Dagegen sinkt die schwefels. Baryterde schnell zu Boden, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt oder mit Säure übersetzt ist, so

wie auch bei starker Concentration der Flüssigkeit. Wegen dieser starken Verwandtschaft der Schwefels. zur Baryterde kann auch der Schwerspath auf einer Seite durch keine Basis allein, auf der andern durch keine Säure allein, zerlegt werden, sondern die Zerlegung erfolgt nur vermittelst doppelter Verwandtschaft, wenn kohlensaures Kali oder Natrum mit Schwerspath in starker Hitze geschmolzen, oder letzterer mit einer Auflösung jener kohlens. Alkalien längere Zeit unter beständigem Umrühren gekocht wird. Doch erfolgt die Zersetzung sowohl auf trocknem als auf nassem Wege nicht vollständig, sondern ein Theil Schwerspath bleibt unzersetzt. Die schwefelsaure Baryterde besteht aus 1 At. Baryterde und 1 At. Schwefelsäure.

Zum pharmazeutischen Gebrauch muß immer ein weißer, nicht mit Quarz oder Metalltheilchen verunreinigter, auch nicht mit Säuren aufbrausender, noch etwas Auflösliches an dieselben abgebender Schwerspath gewählt werden.

Eine Verwechselung des Schwerspaths mit Kalkspath, Flußspath oder Gyps läßt sich folgendermaßen entdecken: Entsteht nach dem Glühen des dieser Verwechselung verdächtigen Schwerspaths beim Übergießen mit Wasser eine Erhitzung und beim Übergießen mit einer Säure ein Aufbrausen, so war Kalkspath vorhanden; entwickelt Schwefelsäure daraus beim Erwärmen einen sauren erstickenden Dampf, der in Glas ätzt, so ist dies ein Beweis der Gegenwart von Flußspath, und löst sich derselbe in 500 Theilen kochendem Wasser auf, bläht sich auch bei starkem Erhitzen auf und erhärtet nachher mit zugesetztem Wasser, so ist demselben Gyps untergeschoben worden. Metallbeimischungen geben sich zu erkennen, wenn man den Schwerspath mit Salpeters. erhitzt, die abgegossene saure Flüssigkeit mit Ammoniak beinahe sättigt und dann Schwefelwasserstoffgas einströmen läßt, wo gefärbte Niederschläge entstehen.

Calcarea sulphurica. Sulphas calcicus. Gypsum. Selenites. Schwefelsaure Kalkerde. Gyps. Selenit.

Die schwefelsaure Kalkerde wird in der Natur in beträchtlicher Menge angetroffen; sie kommt sowohl krystallisirt, als auch in lockerer Form vor und macht große Gebirgslager aus. Dahin gehören der gemeine Gyps, der Gypsspath, Alabaster, Marienglas u. s. w. Unter diesen aber gibt es einige, die nicht mit Schwefelsäure vollkommen gesättigt sind, sondern auch einige Pro C. kohlensauren Kalk enthalten, und daher mit Säuren aufbrausen. Die sogenannten harten Brunnenwasser enthalten alle Gyps aufgelöst, der ihnen einen schwach faden erdigen Geschmack ertheilt. Als Nebenprodukt wird die schwefelsaure Kalkerde erhalten bei der Ausscheidung der Phosphorsäure aus gebrannten Knochen, bei Darstellung der Weinsteinsäure, Zitronensäure u. s. w. Wird zu Kalkwasser oder zu einer Auflösung der Kalkerde in Salpeter- oder Salzsäure Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Alkali gesetzt, so fällt,

ist nur wenig Wasser vorhanden, sogleich schwefelsaure Kalkerde als ein weißes Pulver nieder, dagegen in verdünnten Auflösungen sich dieselbe erst beim Verdunsten der Flüssigkeit nach und nach in kleinen Nadeln ausscheidet.

Die schwefelsaure Kalkerde ist schwerauflöslich im Wasser; bei der Siedhitze erfordert sie 470 Theile, bei gewöhnlicher Temperatur 500 Theile Wasser zur Auflösung. Die Auflösung reagirt nach Hagen (S. chemische Zergliederung des Thurnschen Wassers 1789. S. 13) gegen Fernabuckpapier alkalisch, indem sie die rothe Farbe desselben in violett umändert. In Alkohol ist sie ganz unlöslich. Sie ist an der Luft beständig, ohne zu zerfließen oder zu verwittern; je wärmer jedoch die umgebende Luft ist, in desto kürzerer Zeit verliert der vollkommen krystallisirte Gyps die Durchsichtigkeit, nebst dem größten Theil des Krystallwassers. In stärkerer Hitze läßt der Gyps, jedoch noch vor dem Glühen, sein Krystallwasser unter knisterndem Geräusch fahren und zerfällt zu einem zarten Pulver, dem gebrannten Gyps (Gypsum ustum). Wird er in diesem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerieben, so zieht er dieses begierig ein und erhärtet in kurzer Zeit, ohne daß sich jedoch bemerkbare Wärme entwickelt, zu einer mäßig harten Masse, welche wieder krystallisirter Gyps ist, wiewohl ohne regelmäßige Bildung. Der gebrannte Gyps dient daher zu Gypsfiguren, zum Mörtel, zu Stuckaturarbeiten, so wie zu einem festen Kitt. Zu letzterem mengt man ihn mit Wasser, oder mit Wasser und eben so vielem Eierweiß zu einem dicklichen Teig an, der dann, auf Leinwand gestrichen, um die zu verkittenden Gefäße gelegt wird. Bleibt der Gyps zu lange im Feuer, so verliert er die Eigenschaft, mit dem Wasser zu erhärten, und heißt dann todtgebrannter Gyps. Emmet (Berz. Jahresb. 14. S. 153) hat beobachtet, daß feinzerriebener ungebrannter Gyps, wenn man ihn mit der Lösung eines Kalisalzes, z. B. schwefelsaurem, kohlensaurem, weinsteinsaurem Kali, anrührt, wie mit Wasser angemachter Gyps erhärtet, so daß die Masse zu gleichen Zwecken anwendbar ist. Salpeter und Chlorkalium veranlassen die Erhärtung des Gypses nicht, eben so wenig die Natrumsalze. In sehr starker Glühhitze schmilzt der Gyps endlich im Thontiegel zu einer glasähnlichen Masse, ohne jedoch seine Säure fahren zu lassen. Der krystallisirte Gyps besteht aus 1 At. Kalkerde, 1 At. Schwefelsäure und 2 At. Wasser. Wasserleere schwefelsaure Kalkerde kommt als Anhydrit vor, der aber auch 1 PC. Kochsalz in seiner Mischung enthält. Das Marienglas, Fraueneis (Glacies Mariae, Lapis specularis) wird gewöhnlich von weißer Farbe, bisweilen auch mannichfaltig gefärbt und, obgleich selten, mit Regenbogenfarben spielend gefunden; es ist in dünnen Stücken biegsam durchsichtig, aber unelastisch, im Innern stark und spiegelflächig glänzend, gewöhnlich von Perlmutterglanz, selten jedoch von Glasglanz. Es dient noch jetzt in Rußland zu Fensterglas. Der Alabaster (Alabastrum), der selten einfärbig vorkommt, wird zu Bildsäulen und Gefäßen verarbeitet, zuweilen auch noch nebst dem Fraueneis als Arzneimittel aus den Apotheken verlangt.

Die Kalkerde geht in der Verwandtschaft zur Schwefelsäure den Alkalien und der Talkerde vor, steht aber der Baryterde in dieser Beziehung nach.

Wird daher Kalkwasser mit schwefelsaurem Kali in einem verschlossenen Gefäße erhitzt, so entsteht Gyps und die Flüssigkeit hält Ätzkali aufgelöst. Aus der Auflösung des Gypses schlägt aber kohlensaures Kali sogleich kohlensaure Kalkerde nieder, indem beide Salze einander durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen.

Magnesia sulphurica. Sulphas magnesicus. Sal amarum. Sal anglicum. Schwefelsaure Talk- oder Bittererde. Schwefelsaure Magnesia. Bittersalz. Englisches Salz.

Dieses Salz kommt sehr häufig in der Natur vor. Theils wittert es in crystallinischer Form in manchen Höhlen auf dem schweizerischen, böhmischen und dem Harzgebirge, so wie an manchen Mauern aus, wie z. B. an den Stadtmauern zu Freiberg, theils enthalten es viele Mineralwasser aufgelöst, vorzüglich reichlich das Ebshamer Wasser in England, das Saidschützer- und Sedlitzer Wasser in Böhmen, aus welchen es durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen wird. Es ist auch ein Bestandtheil des Meerwassers und mehrerer Salzsoolen und findet sich endlich auch in der Mutterlauge des Alauns. Künstlich bereitet man das Bittersalz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem die Chlormagnesium haltende Mutterlauge einiger Salzsoolen mit einer concentrirten Auflösung von Eisenvitriol versetzt wird, wodurch Austausch der Bestandtheile Eisenchlorür und Bittersalz entstehen. Auch wenn man zu dieser Mutterlauge eine concentrirte Auflösung von Glaubersalz setzt, und das Gemisch bei + 50 verdunstet, erzeugen sich durch gegenseitige Zersetzung jener Salze Kochsalz und Bittersalz; ersteres fällt schon während des Verdunstens nieder, letzteres krystallisirt aber erst nach dem Erkalten der Lauge. Eine bedeutende Menge Bittersalz wird auch aus kieselerdehaltigem Talkschiefer in Italien bereitet, wozu man das Gestein zuerst röstet, dann zum Verwittern einige Zeit der Luft aussetzt, von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet, dann auslaugt und das Salz krystallisiren läßt. Da aber dieser Talkschiefer eisen- und kupferhaltig ist, so ist auch das daraus dargestellte Bittersalz mit Eisen- und Kupfervitriol verunreinigt. Es läßt sich von diesen Beimischungen durch gelindes Glühen befreien, wodurch die Metallsalze zersetzt werden, so daß durch nachheriges Auflösen des Rückstandes reines Bittersalz gewonnen wird. Auch kann man die Kupfer- und Eisensalze durch Zusatz von wenig Kalkhydrat, bis die Auflösung ohne alle Farbe erscheint, entfernen. Unmittelbar läßt sich die schwefelsaure Talkerde durch Auflösen der kohlensauren oder der gebrannten Talkerde in verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Auflösung darstellen. Übergießt man frisch gebrannte Talkerde in einer Theeschale, so daß die Luft freien Zutritt hat, mit rauchender Vitriolsäure, und rührt die Mischung mit einer Glasröhre um, so steigen im Augenblick des Zugießens aus der Mischung erstickende Dämpfe

auf, sie geräth ins Glühen und wirft Funken umher. Der Rückstand ist sehr hart, läßt sich aber in Wasser auflösen, und gibt nach völliger Sättigung mit Talkerde Bittersalz. Kann man sich leicht Magnesit verschaffen, so ist es vortheilhaft, sich das Bittersalz selbst zu bereiten. Man verdünnt Schwefels. mit 2—3 Th. Wasser und setzt so lange gestoßenen Magnesit zu, als freie S. vorhanden ist. Das Ganze wird dann eine krystallinische Masse darstellen, die man zur Abscheidung des gewöhnlich im Magnesit vorhandenen Eisenoxyds mehrere Tage der Luft aussetzt, sie dann in W. auflöst, filtrirt und krystallisiren läßt (Anthon im Repert. d. Ph. 2te Reihe 1 B. S. 113).

Das im Handel vorkommende Bittersalz ist selten ganz rein; gewöhnlich enthält es salzsaure Bittererde beigemengt, wo es dann aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; zuweilen ist es auch mit Metallsalzen verunreinigt oder durch beigemengten Staub gefärbt. Es muß daher vor seiner medizinischen Anwendung dadurch gereinigt werden, daß man es in seinem gleichen Gewichte kochenden Wassers auflöst, die Auflösung heiß filtrirt und dieselbe krystallisiren läßt. Die von den Krystallen getrennte Lauge kann noch so lange abgedampft und der Krystallisation überlassen werden, als noch reines Bittersalz krystallisirt. Die unkrystallisirbare Lauge enthält Chlormagnesium, zuweilen auch Brommagnesium. Beigemengte Metallsalze lassen sich, wie oben schon erwähnt worden, durch Glühen des Bittersalzes abscheiden, oder einfacher dadurch, daß man die Bittersalzauflösung mit etwas weißer Magnesia kocht, dann heiß filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation befördert. Die Magnesia fällt die Metalloxyde wegen ihrer stärkern Verwandtschaft zur Schwefelsäure.

Das Bittersalz krystallisirt bei einem ruhigen Erkalten aus einer warmen gesättigten Auflösung in sechsseitigen glatten großen Krystallen, kommt aber im Handel stets in zarten kleinen spießigen Krystallen vor, indem durch Rühren der Lauge während des Anschießens diese abweichende Krystallisation bewirkt wird. Es hat einen bittern kühlenden salzigen Geschmack, der dem des Natrum sulphuricum sehr ähnlich ist. Es ist in Wasser leicht auflöslich, bei mittlerer Temperatur bedarf es nur sein gleiches Gewicht, in der Siedhitze nur den 4ten Theil seines Gewichts Wasser. Papier, mit dieser Auflösung getränkt, brennt mit grünblaulichter Flamme. In Alkohol ist das Bittersalz völlig unauflöslich. Die Krystalle zerfallen in trockner Luft nur langsam, indem das Krystallwasser verdunstet, in ein weißes Pulver. Nur wenn es Glaubersalz enthält, so verwittert es an der Atmosphäre beträchtlich. Die Krystalle zergehen in der Hitze in ihrem eigenen Wasser; bei Zunahme der Temperatur verdunstet dieses unter starkem Aufschäumen, das Salz wird wieder fest und schmilzt dann erst in heftiger Glühhitze zu einem trüben Glase, doch ohne seine Säure zu verlieren. Die geglühte schwefelsaure Talkerde saugt, mit Wasser übergossen, dasselbe ein, verhärtet damit, löst sich aber in mehrerem W. vollkommen auf, jedoch langsam. Beim Glühen mit Kohlenpulver zerfällt das Bittersalz in Schwefel, welcher entweicht, und in Talkerde, welche zurückbleibt. Das krystallisirte Salz besteht aus: Bittererde 16,04; Schwefel-

säure 32,53; Wasser 51,48, ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Bittererde, 1 At. Schwefelsäure und 7 At. Wasser.

Die Talk- oder Bittererde steht in der Wahlverwandschaft der Schwefelsäure, dem Kali, Natrum, Kalkerde und Baryterde nach; daher wird das Bittersalz durch diese Basen zersetzt, die Bittererdehydrat daraus fällen. Die kohlensauren Alkalien fällen die Bittererde im kohlensauren Zustande. Die sauren kohlensauren Alkalien bewirken kalt keinen Niederschlag, weil die gebildete kohlensaure Talkerde aufgelöst bleibt, und erst nach einigem Sieden, welches die überschüssige Kohlensäure verjagt, als Magnesia alba ausgeschieden wird. Die schwefelsauren Alkalien sind auch vermögend, mit dem Bittersalz Doppelsalze zu bilden. Wird eine Auflösung von 2 Th. schwefelsaurem Kali und von 1 Th. schwefelsaurer Talkerde zusammengemischt und verdampft, so krystallisirt ein Doppelsalz, in welchem die Säure zwischen den Basen gleich getheilt ist. Das Ammoniak geht in der Wahlverwandtschaft der Schwefelsäure der Talkerde nicht völlig vor, da sowohl durch reines als kohlensaures Ammoniak aus dem Bittersalz nur ein Theil der Talkerde gefällt wird, und ein Doppelsalz entsteht, das im Wasser aufgelöst bleibt. Gießt man eine gesättigte Bittersalzlauge zu einer gesättigten Auflösung von schwefels. Ammoniak, so fallen sogleich kleine Krystalle von schwefels. Ammoniak-Bittererde nieder, die in Wasser schwerer auflöslich sind, als das Bittersalz.

Das Bittersalz muß völlig weiß, trocken und in Wasser leicht auflöslich seyn. Seine Auflösung muß mit den Auflösungen der fixen kohlensauren Alkalien (beide Auflösungen kochend heiß zusammengegossen) einen voluminösen weißen Niederschlag bilden, dagegen aber weder von Galläpfeltinktur, noch von Hydrothionsäure gefärbt oder farbig gefällt werden, wenn es völlig frei von metallischen Beimengungen ist. Eine Spur von Eisen findet sich beim käuflichen Bittersalz fast immer, die seiner medizinischen Anwendung aber nicht entgegen steht. Zuweilen ist dem Bittersalz Glaubersalz beigemengt, oder letzteres wird für Bittersalz verkauft, indem es ebenfalls in kleinen spießigen Krystallen erscheint, wenn seine Auflösung bis zum Erkalten umgerührt worden ist. Ein solches verunreinigtes Bittersalz gibt in kochendem Wasser aufgelöst mit kohlensaurer Kaliauflösung entweder gar keinen Niederschlag, oder die Menge desselben ist nur unbedeutend. Da das Glaubersalz beim Glühen mit Kohle sich in Schwefelnatrium verwandelt, das Bittersalz aber unter gleichen Umständen kein Schwefelmetall bildet, sondern blos Talkerde zurückläßt, so kann man jene Verfälschung leicht entdecken, wenn man etwas von dem Salz mit der Hälfte seines Gewichts Kohlenpulver und etwas Fett versetzt, daraus eine Kugel formt und diese in einem leicht bedeckten Tiegel einer starken Rothglühhitze aussetzt. War nun Glaubersalz vorhanden, so zieht kochendes Wasser aus der geglühten Masse Natrumschwefelleber aus, dagegen das Wasser nichts auflösen wird, wenn das Bittersalz rein ist. Wird eine Auflösung des Bittersalzes mit essigsaurer Barytlösung vollständig gefällt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Schwerspath abfiltrirt, bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einem Silberlöffel bis zum Glühen er-

hitzt und die geglühte Masse mit heißem destill. Wasser übergossen, so darf, war das Bittersalz frei von Glaubersalz, das Wasser nichts auflösen; im entgegengesetzten Fall aber wird es alkalische Reaktion angenommen haben. Diese Probe gründet sich darauf, daß sowohl das Glauber- als Bittersalz durch die essigsaure Baryterde zersetzt und essigsaures Natrum und essigs. Bittererde gebildet werden, die sich beide in der Flüssigkeit aufgelöst befinden. Diese essigsauren Salze werden in der Hitze zerstört, wobei das essigsaure Talkerdensalz bloß Magnesia zurückläßt, die in Wasser unauflöslich ist, dagegen das essigsaure Natrum sich in kohlensaures Salz verwandelt, das vom Wasser aufgelöst wird und diesem die alkalische Reaktion ertheilt. Auch läßt sich das Glaubersalz entdecken, wenn man eine Auflösung des Bittersalzes mit Barytwasser fällt, oder mit kohlensaurem Baryt schüttelt, wobei sich die Talkerde zugleich mit dem entstandenen Schwerspath ausscheidet; war aber Glaubersalz in der Auflösung vorhanden, so bleibt das in Freiheit gesetzte Natrum aufgelöst und zeigt alkalische Reaktion; nur darf bei Fällung mit Barytwasser dieses nicht im Überschusse zugesetzt worden seyn, da auch das Barytwasser alkalisch reagirt. Nach Liebig (Geigers Magaz. XXXV. S. 119) löst man das Salz in Wasser auf, versetzt es so lange mit Schwefelbaryum, als ein Niederschlag entsteht, filtrirt, neutralisirt die abfließende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt aufs neue zur Abscheidung des erzeugten Schwerspaths, dampft die klare Flüssigkeit bis zur Trockne ab und glüht; der erhaltene Rückstand ist wasserfreies Glaubersalz, aus dem sich die Menge des krystallisirten beigemischt gewesenen leicht berechnen läßt. Wird ein Gemenge aus Bittersalz und Glaubersalz mit ätzendem Kalk und Wasser gekocht, so entzieht die Kalkerde beiden Salzen die Schwefelsäure, die Talkerde fällt mit nieder, und die von dem erzeugten Gyps abfiltrirte Flüssigkeit enthält Natrum aufgelöst. Da das kohlensaure Ammoniak eine Bittersalzauflösung nur unvollkommen zerlegt, so kann es nicht mit Sicherheit zur Prüfung des Bittersalzes auf Glaubersalzgehalt Anwendung finden. Die gewöhnliche Verunreinigung des käuflichen Bittersalzes mit anhängender salzsauren Bittererde (auch salzs. Kalkerde), welche das Salz stets feucht macht, läßt sich durch Alkohol erkennen, der diese Salze auflöst und nach dem Verdunsten eine zerfließende Masse hinterläßt. Eine zufällige Beimengung von Alaun zeigt sich, wenn das Bittersalz in vielem kalten Wasser aufgelöst ist und auf Zusatz von doppelt kohlensauren Alkalien eine Trübung oder Fällung erfolgt.

Nach Geiger kommt jetzt ein Bittersalz von einigen Salinen vor in ansehnlichen, oft zolldicken Krystallen, die nicht an der Luft zerfallen und das oben erwähnte Doppelsalz aus schwefelsaurer Bittererde und schwefelsaurem Kali sind. Die mit verdünnter Schwefels. versetzte Auflösung des Bittersalzes wird von Henry (Froriepsʼ Notizen März 1834) als ein angenehmes und sicheres Purgirmittel empfohlen. Man sättigt eine Quantität kalten Wassers mit Bittersalz und setzt zu 7 Unzen der filtrirten Solution 1 Unze verdünnter Schwefels. (aus 1 Th. conc. Schwefels. und 7 Th. W. bereitet). Ein Eßlöffel davon in einem Glas W. eine Stunde vor dem Frühstück bringt

in den gewöhnlichen Fällen 1—2 Wirkungen hervor, widrigenfalls die Dosis nach 2 Stunden zu wiederholen ist.

Argilla sulphurica. Sulphas aluminicus. Schwefelsäure. Alaunerde.

Die Alaun- oder Thonerde wird von der verdünnten Schwefelsäure zwar langsam, aber doch vollständig aufgelöst, am leichtesten als Hydrat, schwierig und nur unvollkommen, wenn sie stark geglüht worden ist. Aus der bis zur Syrupsdicke verdampften Lauge krystallisirt nach einiger Zeit die neutrale schwefelsaure Alaunerde in dünnen, biegsamen Blättchen von Perlmutterglanz. Sie besteht aus gleichen Atomen Schwefelsäure, Alaunerde und Wasser, schmeckt süßlich zusammenziehend und löst sich nicht in Alkohol, aber schon in 2 Theilen kaltem Wasser auf. Durch einen Überschuß von Säure wird die schwefelsaure Alaunerde unkrystallisirbar. Beim Erhitzen entläßt sie ihr Wasser und verwandelt sich in eine poröse Masse, die sich erst nach längerer Zeit in Wasser auflöst. Ätzammoniak fällt, wenn es in geringerer Menge, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist, zugesetzt wird, aus ihrer Auflösung basisch schwefelsaure Alaunerde als ein weißes in Wasser unauflösliches Pulver; diese Verbindung, welche im Garten des Waisenhauses zu Halle natürlich vorkommt, und den Namen Aluminit erhalten hat, wurde früher für reine natürliche Alaunerde gehalten. Die schwefelsaure Alaunerde hat eine große Neigung, sich mit schwefelsaurem Kali oder mit schwefelsaurem Ammoniak zu einem in kaltem Wasser schwer auflöslichen Doppelsalz zu verbinden; wird daher der schwefelsauren Alaunerde (besonders bei etwas vorwaltender Säure) Kali oder ein Kalisalz, oder Ammoniaksalz zugesetzt, so fällt sogleich diese Verbindung als ein weißes klein krystallinisches Pulver nieder, welches unter dem Namen Alaun bekannt ist.

Argilla kali sulphurica. Sulphas aluminico-kalicus. Alumen. Schwefelsaure Kali-Alaunerde. Alaun.

Der Alaun ist ein Doppelsalz, das aus schwefelsaurer Alaunerde, schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak und einer bedeutenden Menge Krystallwasser besteht. Er kommt hin und wieder schon vollständig gebildet vor, z. B. in einigen Mineralwassern oder mit Erden gemengt im starren Zustande, theils finden sich in gewissen Fossilien seine nächsten Bestandtheile, aber in einem andern Quantitätsverhältnisse, theils sind nur seine entferntern Bestandtheile beisammen, die sich erst, wenn sie unter günstige Umstände gebracht werden, mit einander verbinden. Schon fertig gebildeten Alaun hat man in vielen vulkanischen Gegenden gefunden, z. B. in Solfatara, auf der Insel Milo, in Ostindien rc.; auch wittert er als Haarsalz aus manchen Alaunschieferlagern aus. Diese alaunhaltigen Substanzen dürfen, um den Alaun daraus zu gewinnen, blos ausgelaugt, und die Laugen bis zum Kry-

stallisiren gebracht werden. In den Alaunsteinen, welche in Syrien, in Ungarn, dann bei Tolfa in Italien vorkommen, ist der Alaun zwar ebenfalls schon gebildet vorhanden, aber mit Alaunerdehydrat verbunden, und oft enthalten die unkrystallisirten Alaunsteine nebst diesen noch Kieselerde. Sie müssen daher, um die Verwandtschaft des Alauns zum Alaunerdehydrat aufzuheben, geröstet, dann einige Zeit unter öfterm Anfeuchten der Luft ausgesetzt werden, wo sie durch die vereinte Wirkung der Luft und Feuchtigkeit zu einem Brei zerfallen, der dann mit Wasser auszulaugen, und durch Verdampfen der Lauge der Alaun daraus in Krystallen darzustellen ist. Die Bildung des Alauns scheint in den vulkanischen Gegenden auf die Weise statt zu finden, daß die aus dem dasigen Boden dringenden schweflichen und schwefelsauren Dämpfe sich mit der Alaunerde und mit dem Kali der verwitternden Lava verbinden. Der aus dem Alaunstein dargestellte Alaun führt den Namen römischer Alaun (Alumen romanum); er kommt in kleinen Stücken zu uns, ist mit einem blaßrothen, aus basisch schwefelsaurer Alaunerde und Eisenoxyd bestehenden Staube bedeckt, und gibt beim Auflösen und Filtriren einen fast ganz eisenfreien, in Würfeln krystallisirenden Alaun, durch welche Krystallform er sich von dem gewöhnlichen in Oktaedern krystallisirten Alaun sehr gut unterscheiden läßt. Diejenigen Alaunerze (Alaunschiefer), die nur die Elemente zu den Bestandtheilen des Alauns enthalten, bedürfen vorbereitender Arbeiten, um diese zur Verbindung untereinander geschickt zu machen. Sie bestehen aus Alaunerde und Schwefel, sind gewöhnlich mit Erdharz oder Kohle durchdrungen und nicht selten auch mit andern Substanzen, z. B. Kalkerde, Bittererde, Eisen verunreinigt. Haben die Alaunschiefer ein hartes, steinartiges Gefüge und sind mit Erdharz verbunden, so müssen sie geröstet werden; sind sie aber von milderer Beschaffenheit, so wird das Rösten unterlassen, und sie werden sogleich in großen Haufen der Luft ausgesetzt und von Zeit zu Zeit mit Wasser übergossen. Durch die vereinte Wirkung der Luft und Feuchtigkeit verwittern die Erze, d. h. der Schwefel verwandelt sich in Schwefelsäure, die nun mit der Alaunerde, so wie mit den andern Basen, in Verbindung tritt. Sobald die Erze gänzlich zerfallen sind, werden sie mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lauge hierauf in Sedimentirkasten längere Zeit in Berührung mit der Luft gelassen, damit sie sich kläre, theils durch Verdunsten mehr concentrire, theils auch damit das Oxydul des schwefelsauren Eisenoxyduls, welches neben der schwefelsauren Alaunerde in der Lauge enthalten ist, sich höher oxydire und als Oxyd gefällt werde. Nun wird diese Lauge in großen bleiernen Pfannen abgedampft, bis sie jenen Grad von Concentration erreicht, daß sich beim Zusatz von Kali der größte Theil des Alauns als Alaunmehl niederschlägt. Die so weit verdünstete Lauge läßt man jetzt in den Kühlkästen noch einmal klären; dann zieht man sie von dem gebildeten Bodensatz ab in die Rühr- oder sogenannte Schüttelkästen, wo man ihr die zur Bildung des Alauns erforderliche Menge Alkali zusetzt, welches entweder in Aschenlauge, Pottaschenlösung, schwefelsaurem Kali, Seifensiederflusse, oder in gefaultem Urin (Ammoniaksalzen) besteht. Durch diesen Zusatz wird nun die in der Lauge be-

findliche schwefelsaure Alaunerde in Alaun verwandelt, und da dieser in kaltem Wasser schwer auflöslich ist, so fällt sogleich fast aller Alaun in kleinen Körnern als Alaunmehl zu Boden; dieses wird mit kaltem Wasser abgewaschen, hierauf in wenigem kochendem Wasser wieder aufgelöst und in großen hölzernen Krystallisirgefäßen, oder sogenannten Wachsfässern einer langsamen Krystallisation überlassen. In diesen findet man den Alaun äußerlich in Gestalt eines festen Kuchens und in der innern Höhlung in großen pyramidalischen Krystallen angeschossen (versteinert). Die ausgelaugten Erze werden entweder mit oder ohne vorhergehendes Rösten neuerdings der Verwitterung ausgesetzt und wiederholt mit Wasser ausgelaugt, wobei man sich der letzten schwächeren Laugen zur Behandlung frischer Erze bedient. Die letzte Mutterlauge enthält Eisenvitriol, salzsaures Eisen, Bittersalz u. dgl. m.; sie wird theils auf Bittersalz benutzt, theils zum Begießen der Rösthaufen verwendet. Man kann auch den Alaun durch unmittelbare Verbindung der Schwefelsäure mit Alaunerde bereiten, wenn man nemlich reine Thonarten entweder in verdünnter Schwefelsäure auflöst, oder in Bleikammern den Dämpfen des verbrennenden Schwefels aussetzt, dann auslaugt, filtrirt, mit einem Kalisalz versetzt und, wie angegeben, weiter behandelt.

Der gewöhnliche Alaun bildet, wie er im Handel vorkommt, größere aus Oktaedern bestehende krystallinische Massen, ist weiß, beinahe durchsichtig, leicht zersprengbar von glasigem Bruche, von einem erst süßen, hintennach herben adstringirenden Geschmack. Sein sp. G. ist 1,7109. An der Luft verliert er seine Durchsichtigkeit, wird durch eine schwache Verwitterung an seiner Oberfläche mehlig, ohne jedoch zu Pulver zu zerfallen. Er löst sich in 18 bis 20 Theilen kaltem Wasser auf; bei der Siedhitze hingegen nehmen 3 Theile Wasser 4 Theile Alaun in sich auf. In Alkohol ist er völlig unlöslich, so wie auch eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde fast nichts von ihm aufnimmt. Concentrirte Schwefels. schlägt aus einer gesättigten Alaunauflösung den Alaun in Krystallen nieder, indem sie das Wasser an sich zieht. Ja sie entzieht auch den trocknen Alaunkrystallen das Krystallwasser. Seine Auflösung röthet Lakmus; die saure Reaktion des Alauns rührt jedoch nicht von einem Überschuß von Säure her, sondern hat darin ihren Grund, daß die Alaunerde als eine schwache Base nicht fähig ist, die Schwefelsäure vollständig abzustumpfen. In der Hitze zerfließt er erst in seinem Krystallwasser; so wie dieses aber verdunstet, wird die Masse breiartig; der Alaun bläht sich dann immer mehr und mehr auf und verwandelt sich endlich in eine weiße lockere oder schwammige Masse, den gebrannten Alaun (Alumen ustum). In der Glühhitze erfolgt endlich eine Zersetzung des Alauns, indem nemlich die an die Alaunerde gebundene Schwefelsäure zum Theil als schweflige Säure und Sauerstoffgas, zum Theil aber unzersetzt davon geht, und bei Kali Alaun eine geschmolzene, aus schwefelsaurem Kali und aus Alaunerde bestehende Masse zurückbleibt, der Ammoniak-Alaun aber nur reine Alaunerde hinterläßt, da das schwefelsaure Ammoniak ebenfalls in der Hitze entweicht.

Der Ammoniak-Alaun, der ebenfalls neben dem Kali-Alaun im Handel vorkommt, diesem in seinen Eigenschaften gleich ist, und nur darinnen von ihm abweicht, daß er, wie eben erwähnt wurde, beim Glühen reine Alaunerde hinterläßt, und daß er mit Ätzkali zusammengerieben Ammoniak entwickelt, entsteht, wenn saure oder neutrale schwefelsaure Alaunlösung mit schwefelsaurem Ammoniak oder mit andern Ammoniaksalzen (gewöhnlich mit gesaultem Urin) vermischt wird, wo er als Alaun zu Boden fällt, welches nach dem Wiederauflösen in heißem Wasser beim Erkalten der Auflösung zu Alaun krystallisirt. Es kommt auch zuweilen ein Alaun vor, der Schwefels., Ammoniak, Alaunerde und Kali enthält, ohne sich äußerlich von dem gewöhnlichen zu unterscheiden. Er wird erhalten beim Vermischen der schwefelsauren Alaunerdelösung mit Ammoniak und Kali haltenden Körpern zugleich. Die schwefelsaure Alaunerde geht auch mit dem Natrum eine chemische Verbindung (zu Natrum Alaun) ein, die dem gewöhnlichen Alaun in der Krystallform ähnlich ist, sich schon in 2 Th. kaltem Wasser auflöst, aber schnell an der Luft verwittert. Noch kommt ein rothgefärbter Alaun unter dem Namen braunschweiger oder grafenhorstischer Alaun vor, der seine rothe Farbe vom Kobaltvitriol erhält, der aber zum pharmazeutischen Gebrauch gänzlich zu verwerfen ist.

Wird eine heiße Alaunauflösung mit etwas Kali oder Kalkmilch versetzt, so schießt der Alaun in Würfeln an. Dieses Salz enthält eine größere Menge schwefelsaures Kali; es hat von seiner Gestalt die Benennung kubischer Alaun oder Sieverts würflicher Alaun erhalten und ist zuweilen dem gewöhnlichen Alaun beigemengt. Alaunerdehydrat gibt, mit Alaunauflösung gekocht, ein weißes, geschmackloses, unauflösliches Pulver, schwefelsaure Alaunerde-Kali mit überschüssiger Erde, welches durch Säuren, die die überschüssige Erde entziehen, wieder in Alaun verwandelt wird. Aus allen Alaunauflösungen scheiden sämmtliche Alkalien alkalische Erden, Talkerde, so wie auch die kohlensauren Alkalien, die Alaunerde aus. Beim Glühen mit Kohle oder mit solchen Substanzen, die sich in der Hitze verkohlen, gibt der Kalialaun eine Verbindung, welche sich an feuchter Luft von selbst entzündet und Hombergs Pyrophor genannt wird. Dieses Präparat ist ein Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle. Man stellt es dar, indem man 3 Th. krystallisirten gestoßenen Kalialaun mit 1 Th. Mehl, Zucker, Kohle u. s. w. in einer eisernen Pfanne unter Umrühren bis zum Verkohlen und Verflüchtigen des Krystallwassers röstet, dann das gröbliche schwarze Pulver in einer kleinen steinernen Kruke oder in einem gläsernen Gefäße mit enger Mündung so lange glüht, bis die erscheinende bläuliche Flamme, nachdem sie eine kurze Zeit gebrannt hat, wechselweise zu verschwinden und wieder zu erscheinen anfängt, worauf man das Feuer ausgehen, und, ohne das Gefäß plötzlich aus dem Ofen herauszuheben, dasselbe sich so weit abkühlen läßt, daß es mit einem Korkstöpsel verschlossen werden kann. Am besten wird der Pyrophor in kleinen luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Döbereiner empfiehlt zur Bereitung eines Pyrophors

von leichter Entzündlichkeit ein Gemenge aus gleichen Theilen gebrannten Alauns, gereinigter Pottasche und Kienruß in einem Flintenlaufe ½ Stunde lang stark zu glühen. Der Pyrophor entzündet sich bei Zutritt der Luft unter Ausstoßung eines schwefligen Dampfes, vorzüglich leicht, wenn etwas davon auf feuchtes Papier geschüttet oder behaucht wird. Mit Wasser in Berührung gesetzt, entsteht eine Auflösung, die nach dem Filtriren auf Zusatz von Salzsäure unter dem Geruch von Schwefelwasserstoffgas Schwefel fallen läßt. Die Entzündung des Pyrophors hängt von der großen Brennbarkeit des Schwefelkaliums ab. Die Alaunerde scheint hiebei keine andere Funktion zu haben, als daß sie die brennbare Substanz zertheilt; die Kohle aber, da sie selbst brennbar ist, scheint die Entzündung zu befördern. Der Pyrophor verliert bei nachläßigem Aufbewahren die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden, erlangt sie aber durch neues Ausglühen wieder. Es giebt auch Selbstzünder, bei denen das Brennbare aus höchst fein zertheiltem Eisen, Kobalt oder Nickel besteht; hieher gehört auch die Selbstentzündlichkeit des Schwefelarsens, so wie die des fein gepulverten Fliegenkobalts.

Der octaedrisch krystallisirte Alaun besteht aus 1 At. schwefelsaurem Kali (oder schwefelsaurem Ammoniak) 3 At. schwefelsaurer Alaunerde und 24 At. Wasser oder aus 9,86 Kali, 11,09 Alaunerde, 32,85 Schwefelsäure, 46,20 Wasser. Der gewöhnliche Alaun enthält immer etwas schwefelsaures Eisenoxydul, wovon derselbe dadurch befreit werden kann, daß man ihn in der kleinsten Menge kochenden Wassers auflöst und die Auflösung unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe erkalten läßt. Der Alaun scheidet sich, da seine regelmäßige Krystallisation hiebei gestört wird, als eine klein krystallinische Salzmasse aus, die man auf einem Spitzbeutel, nachdem die Mutterlauge abgeflossen ist, mit ein wenig kaltem Wasser abwäscht und dann trocknet. Zeigt sich der auf diese Weise gereinigte Alaun noch nicht eisenfrei, so ist er der beschriebenen Reinigungsmanipulation noch so oft zu unterwerfen, bis alles Eisensalz entfernt ist. Der Alaun muß ganz farblos seyn; seine Auflösung darf durch Gallustinktur nicht blauschwarz, so wie von Blutlaugensalz weder blau noch roth gefärbt werden, sonst ist er mit Eisen- oder Kupferoxyd verunreinigt. Die kohlensauren Alkalien und das Ammoniak müssen daraus die Alaunerde als einen weißen, gallert- oder schleimartigen Niederschlag fällen, und letzterer muß sich in Ätzlauge vollständig auflösen. Erfolgt die Auflösung nicht vollständig, so ist Talkerde vorhanden gewesen.

Der gebrannte Alaun (Alumen ustum), der als Ätzmittel gebraucht wird, ist auf die Weise darzustellen, daß man einen weiten Schmelztiegel oder einen irdenen, nicht glasirten, geräumigen Topf in einem Windofen mit brennenden und todten Kohlen umgibt, eine Portion Alaun hineinwirft und diesen so lange erhitzt, bis er sein Krystallwasser verloren hat und eine weiße schwammige Masse darstellt. Man kann dann nach Entfernung derselben eine neue Portion Alaun in dem Gefäß erhitzen, und so fortfahren, bis die gewünschte Menge gebrannter Alaun gebildet worden ist. Der schmelzende Alaun steigt

hiebei leicht aus dem Gefäße; deshalb darf keine zu große Menge Alaun auf einmal in den Topf gebracht werden. Bleibt der übergeflossene Alaun auf den umgebenden glühenden Kohlen längere Zeit liegen, so wird die Schwefelsäure durch den Kohlenstoff zu Schwefel reduzirt, der verbrennt, so daß fast nichts, als Alaunerde und etwas gebildetes Schwefelkalium zurückbleibt. Aber auch durch ein zu starkes anhaltendes Glühen leidet das Präparat, da durch dasselbe die Schwefelsäure verflüchtigt wird. Der frisch gebrannte Alaun ist fast geschmacklos und in Wasser unauflöslich; bleibt er aber einige Zeit an der Luft liegen, so erhält er einen scharfen stiptischen Geschmack und Auflöslichkeit in Wasser. Es ist daher nur ein solcher gebrannter Alaun verwerflich, welcher auch nach längerm Liegen an der Luft sich unauflöslich zeigt; ein geringer Rückstand macht ihn aber nicht untauglich, da sich ein geringer Theil der Schwefels. auch schon bei gewöhnlicher Glühhitze aus dem Alaun verflüchtigt.

Argentum sulphuricum. Sulphas argenticus. Vitriolum argenti. Schwefelsaures Silberoxyd. Silbervitriol.

Die Schwefelsäure löst das Silber nur im concentrirten Zustande mit Beihülfe der Siedhitze auf. In der Kälte greift sie es so wenig an, als wenn sie mit Wasser verdünnt ist. Das Silber bedarf zur Auflösung nicht einmal so viel Säure, als es selber wiegt. Es entbindet sich dabei schweligsaures Gas. Die gesättigte Auflösung gerinnt nach dem Erkalten zu einer weißen Salzmasse, die aus nadelförmigen Krystallen besteht. Das Silberoxyd löst sich selbst in verdünnter Schwefelsäure mit Hülfe der Siedhitze auf und gibt dann durch Abdampfung und Abkühlung das gleiche Salz. Da die Schwefelsäure dem Silberoxyd näher verwandt ist, als die Salpetersäure, so kann der Silbervitriol auch sehr leicht auf dem Weg der doppelten Wahlverwandtschaft erhalten werden, wenn man eine Auflösung von 1 Theil Silbersalpeter mit einer concentrirten Auflösung von 1 Th. krystallisirten Glaubersalz vermischt. Das schwefelsaure Silberoxyd scheidet sich als ein weißes Pulver aus, welches man nach einigen Stunden von der überstehenden Flüssigkeit, welche salpetersaures Natrum aufgelöst hält, trennt, einigemal mit kaltem dest. Wasser auswascht, auf ein Filter bringt und zwischen Fließpapier trocknet. Die sämmtlichen vom schwefelsaurem Silber abgegossenen Flüssigkeiten enthalten noch etwas Silbersalz aufgelöst; dasselbe kann durch Vermischen mit einer Kochsalzauflösung zu Chlorsilber niedergeschlagen, und dieses auf reines Silber (S. Argentum) benutzt werden.

Das schwefelsaure Silberoxyd bildet, auf letztere Weise durch Präcipitation bereitet, ein weißes krystallinisches Pulver von sehr scharfem und zusammenziehendem Metallgeschmack. Im Lichte nimmt es eine schwarze Farbe an; es muß daher in schwarz angestrichenen Gläsern oder in Gläsern, die

man in hölzerne Büchsen stellt, vor dem Zutritt des Lichts geschützt bleiben. Es erfordert zur Auflösung 100 Theile kaltes und 83 Theile kochendes Wasser. In gelinder Hitze schmilzt es zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, ist ziemlich feuerbeständig, reduzirt sich aber in der Glühhitze ohne Zusatz zu metallischem Silber. Es besteht aus 1 At. Oxyd und 1 At. Säure. Alkalien und alkalische Erden scheiden aus der Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds das Silberoxyd aus. Die Auflösung des Silbervitriols ist ein sicheres Reagenz auf Salzsäure und salzsaure Salze (Chloride) und dem Silbersalpeter dann vorzuziehen, wenn in der zu prüfenden Flüssigkeit auch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze vorhanden sind, die von dem Silbersalpeter gleichfalls präcipitirt werden. Doch unterscheiden sich beide Niederschläge (das salzsaure und schwefelsaure Silberoxyd) schon leicht dadurch von einander, daß letzteres in vielem Wasser auflöslich ist, während das Chlorsilber sich in dem Wasser unauflöslich zeigt.

Cuprum sulphuricum. Sulphas cupricus. Vitriolum coeruleum. Schwefelsaures Kupfer. Kupfervitriol.

Das Kupfer wird von der concentrirten Schwefelsäure nur in dem Maaße aufgelöst, als es sich an der Luft oxydirt; beim Erhitzen des reinen oder des mit der Hälfte Wassers verdünnten Vitriolöls mit dem Kupfer erfolgt jedoch die Auflösung leicht unter Entbindung von schwefligsaurem Gas. Die gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure hat wenig Auflösungskraft auf das Kupfer; bleibt sie jedoch längere Zeit über Kupferspähnen stehen unter Zutritt der Luft, so löst sie allmählig das Kupfer bis zur Sättigung auf. Auch das aus Kupferauflösungen gefällte Oxyd wird leicht von der verd. Säure aufgelöst. Der Kupfervitriol kommt zuweilen völlig gebildet in Kupferbergwerken vor; oft ist er auch in Wasser (Cämentwasser) aufgelöst, welches aus jenen Bergwerken entspringt, und aus welchen er durch Verdunsten dargestellt werden kann. Der meiste Vitriol wird jedoch aus den gerösteten und zerfallenen Kupferkiesen durchs Auslaugen und Krystallisiren gewonnen; oder man bereitet ihn auch wohl künstlich aus dem mit Schwefel gebrannten und gerösteten Kupfer. Da aber die Kupferkiese auch andere Metalle, als Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, zuweilen auch Arsenik enthalten, so muß das zum medizinischen Gebrauch bestimmte schwefelsaure Kupferoxyd in den Apotheken selbst durch Auflösung des metallischen Kupfers in Schwefelsäure bereitet werden. Man übergieße einen Theil Kupferspähne in einer Retorte mit einer Mischung aus 3 Th. Vitriolöl und 1 Th. dest. Wasser, setze die Retorte in ein Sandbad, füge eine Wasser enthaltende Vorlage unlutirt an und erhitze das Gemenge bis zu der Temperatur, bei welcher Kupfer und Säure auf einander wirken, wozu eben keine starke Hitze erforderlich ist. Sobald die Auflösung anfängt, entwickelt sich schwefligsaures Gas, das bis zu Ende des Processes fort währt,

und welches sich in dem Wasser der Vorlage größtentheils verdichtet. Das Kupfer oxydirt sich nämlich hiebei auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure, daher kommt die Entbindung der schwefligen Säure, während nun das Kupferoxyd im Bildungsmomente mit der unzersetzten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd zusammentritt. Die Erhitzung ist so lange fortzusetzen, als sich schweflige Säure entwickelt, und bis die Masse in der Retorte völlig trocken geworden ist, die jetzt eine schmutzig weiße Farbe angenommen hat. Man übergieße dieselbe nach dem Erkalten der Retorte mit 6 Theilen destill. Wassers, erwärme das Ganze bis zum Sieden, damit das Salz aufgelöst werde, filtrire dann die heiße Auflösung durch Druckpapier in eine flache Schale und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Der Kupfervitriol schießt in saphirblauen Krystallen an, die man von der Lauge trennt und auf Fließpapier trocknet. Die abgegossene Lauge ist noch öfters durch Verdunsten zur Krystallisation zu bringen, so lange daraus noch reine Krystalle gewonnen werden. Wenn man Kupferspähne in einem flachen Gefäß von Steingut mit Vitriolöl befeuchtet an die Luft stellt, so entstehen schon nach 6 bis 8 Stunden kleine Krystalle, gießt man dann nach dem Eintrocknen wieder frische Säure auf und wiederholt dasselbe so oft, bis alles Kupfer zerfressen ist, so wird durch Behandlung des Rückstandes mit kochendem Wasser ebenfalls Kupfervitriol gewonnen. Zur Auflösung des Kupfers ist auch der Rückstand von der Ätherbereitung zu benutzen.

Das schwefelsaure Kupferoxyd krystallisirt in schönen blauen rhomboidalen Säulen von 2,2 sp. Gew., welche luftbeständig sind und sich in 4 Th. kaltem und 2 Th. kochenden Wasser auflösen. Nach Brandes und Gruner (Trommsd. Jour. XII. 1 1826 S. 92) ist aber die Löslichkeit des schwefels. Kupfers größer, so daß kaltes Wasser mehr als ¼ und kochendes Wasser das doppelte Gewicht davon auflöst. In Alkohol ist es unauflöslich. Es hat einen herben widerlichen Metallgeschmack, beschlägt an der Luft langsam mit einem weißgrünlichen Pulver, indem ein Theil des Krystallwassers verdunstet, wodurch ein Theil des wasserleeren Salzes sich aus den Krystallen ausscheidet. Seine Auflösung röthet Lakmus, färbt aber die Blaukohltinktur und blaue Hyacinthen nach Murray (Schw. M. J. III. 436) grün. Der Kupfervitriol fließt in der Wärme bald in seinem Krystallwasser, und so wie dieses verdunstet ist, bleibt wasserfreies schwefels. Kupferoxyd als eine weiße Salzmasse zurück. Auch schon bei mäßiger Erwärmung, ohne daß es in Fluß kommt, verliert es sein Krystallwasser. Das schwefelsaure Kupferoxyd besteht aus 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 5 A. Wasser und enthält hiernach in 100 Theilen: Kupferoxyd 31,79, Schwefelsäure 32,14, Wasser 36,07. Die blaue Farbe des Kupfervitriols scheint nur von seinem Krystallwasser abzuhängen, da es nach Verlust desselben weiß erscheint und die blaue Farbe durch hinzukommendes Wasser wieder von neuem erscheint. Bei anfangender Weißglühhitze zersetzt sich der Kupfervitriol in Schwefelsäure, Sauerstoffgas und schweflige Säure, schwarzes Kupferoxyd, dem noch etwas Säure anhängt, zurücklassend. Mit Schwefel geglüht, liefert er unter Ent-

bindung von schwefliger Säure Schwefelkupfer; beim Glühen mit Wasserstoffgas dagegen metallisches Kupfer. Die Auflösung des Kupfervitriols läßt auf Zusatz von wenig Ätzlauge basisch schwefelsaures Kupferoxyd als ein hellgrünes voluminöses in Wasser unauflösliches Pulver fallen; setzt man aber Ätzlauge bis zur Übersättigung der Säure zu, so erscheint ein schöner blauer Niederschlag, der Kupferoxydhydrat ist, welches auch natürlich unter dem Namen Bergblau vorkommt. Die übrigen Alkalien, alkalischen Erden und kohlensauren Alkalien zersetzen den Kupfervitriol gleichfalls; das Ammoniak löst aber, wenn es im Überschuß zugesetzt wird, das gefällte Oxyd mit blauer Farbe wieder auf. Weinstein zerlegt den Kupfervitriol auf nassem Wege; es entsteht weinsteinsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali. Ein eisenhaltiger Kupfervitriol kann nach Trommsdorf hievon durch folgendes Verfahren befreit werden: Man löst etwa 1 Unze Kupfervitriol in Wasser auf, schlägt daraus das Oxyd durch Ätzlauge nieder und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Jetzt löst man einige Pfund des eisenhaltigen Vitriols in einem Kolben in 4 Th. siedenden Wassers auf, setzt dann 6 Drachmen Salpetersäure hinzu und läßt die Flüssigkeit einige Male aufwallen, wodurch das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird, worauf man das noch feuchte Kupferoxyd hinzusetzt, einige Zeit digerirt, dann die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert. Da das Kupferoxyd der Schwefelsäure näher verwandt ist, als das Eisenoxyd, so scheidet sich letzteres aus, und ersteres tritt an dessen Stelle.

Die Verunreinigung des Kupfervitriols mit Eisen- und Zinkvitriol ist folgendermaßen zu entdecken: Zu einer Auflösung des Kupfervitriols setze man so lange Ammoniakflüssigkeit, bis solche bedeutend vorwaltet; reiner Kupfervitriol gibt zwar Anfangs hierbei einen Niederschlag, der sich aber in dem Überschuß des Ammoniaks mit dunkelblauer Farbe auflöst, dagegen das mitgefällte Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Das Zinkoxyd läßt sich indeß auf diese Weise nicht entdecken, da es ebenfalls in Ätzammoniak auflöslich ist. Da dasselbe aber aus seinen sauren Auflösungen nicht, wohl aber das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, so versetze man die Auflösung des zu prüfenden Salzes bis zur stark sauren Reaktion mit Vitriolöl und lasse so lange Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen, als noch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer entsteht. Die Flüssigkeit ist nun zu filtriren, mit kohlensaurem Kali zu sättigen und aufzukochen; war Zinksalz vorhanden, so fällt jetzt Zinkoxyd als ein weißes voluminöses Pulver nieder, das geglüht eine gelbe Farbe annimmt, beim Erkalten aber wieder bis auf einen kleinen Stich ins Gelbe die weiße Farbe zurück bekommt.

Der Kupfervitriol besitzt die Eigenschaft, eine sehr kräftig befördernde Wirkung auf die Gährung und das Gehen des Brodes auszuüben, bewirkt auch zugleich, daß es eine größere Quantität Feuchtigkeit zurückhalten kann. Diese schädliche Beimengung läßt sich beim weißen Brod unmittelbar durch Blutsalzauflösung entdecken, von welcher ein solches Brod sogleich eine mehr oder weniger braunrothe Farbe erhält. Das schwarze Brod muß aber, um

den Kupfergehalt desselben zu finden, vorher eingeäschert werden; die entstandene Asche ist dann mit verdünnter Salpetersäure zu übergießen, einige Zeit damit zu digeriren und hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit Blutlaugensalz auf Kupferoxyd zu prüfen. Das schwefelsaure Kupferoxyd scheint mit dem Salmiak eine 4fache Verbindung eingehen zu können. Die Auflösung von gleichen Theilen beider Salze in Wasser hat, so lange sie warm ist, eine gelbe Farbe, die aber beim Erkalten grün wird. Die mit dieser Auflösung gemachten Schriftzüge sind in der Kälte unsichtbar, nehmen beim Erwärmen eine gelbe Farbe an, und verschwinden hierauf wieder in der Kälte.

Cuprum sulphurico-ammoniatum. Sulphas triammonico-cupricus. Cuprum ammoniacale. Schwefelsaures Ammoniakkupfer. Kupferammoniak.

Ammoniakflüssigkeit schlägt aus der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds das Kupferoxyd nieder; wenn sie aber im Übermaße zugesetzt wird, so löst sie den Niederschlag mit blauer Farbe wieder auf. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten oder bei Zusatz von Alkohol ein Doppelsalz, bestehend aus schwefelsaurem Ammoniak und aus Kupferoxyd Ammoniak, aus, das als Arzneimittel aufgenommen worden ist. Die zweckmäßigste Bereitung desselben ist folgende: Eine beliebige Menge reinen zerriebenen Kupfervitriol übergieße man in einem Glas unter beständigem Umschütteln mit so viel Ätzammoniakflüssigkeit, bis das Salz aufgelöst ist, wozu beiläufig 3 bis 4 Th. erforderlich seyn werden. Die entstandene dunkelblaue Auflösung ist hierauf, wenn sie nicht ganz klar seyn sollte, zu filtriren und in einem etwas hohen Glas mit weiter Mündung mit ihrem gleichen Volumen höchst rectifizirten Alkohol so zu übergießen, daß dieser über der Auflösung stehen bleibt, worauf man das Ganze ruhig stehen läßt. Der Alkohol entzieht jetzt der Flüssigkeit nach und nach das Wasser, worauf das Salz, da es in dem verdünnten Alkohol unauflöslich ist, sich allmählich in ½ bis 1 Zoll langen Krystallen von gesättigt himmelblauer Farbe ausscheidet, wobei man bei genauer Beobachtung bemerken wird, daß die Krystalle an der Gränze beider einander berührenden Flüssigkeiten entspringen werden. Wenn sich die Krystalle nicht mehr vermehren, so ist die Flüssigkeit, welche, wenn der Alkohol die gehörige Stärke hatte, kaum noch etwas von dem Salze aufgelöst enthalten wird, von den Krystallen abzugießen, und letztere sind möglichst schnell zwischen Druckpapier an einem luftigen oder nur mäßig warmen Ort zu trocknen und hierauf in einem gut verstopften Glas an einem dunklen Ort aufzubewahren. Ist die abgegossene Flüssigkeit jedoch noch bedeutend gefärbt, so fällt beim Zugießen von einer neuen Menge Alkohol noch ein Antheil Salz in kleiner krystallinischer Form heraus. Nach Entfernung desselben kann dann aus der Flüssigkeit der Alkohol wieder abdestillirt werden. Das schwefelsaure Ammoniak-Kupfer bildet azurblaue, geschoben 4seitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und 2 zugeschärften

Seitenflächen, das durch Schütteln der Auflösung mit Alkohol, so wie das durch Verdampfen erhaltene aber nur kleine Spießchen oder Nadeln. Es schmeckt widerlich metallisch und scharf ammoniakalisch, ist in 1½ Th. Wasser auflöslich, in Alkohol unauflöslich. Wird die Auflösung mit viel Wasser verdünnt, so entsteht ein grüner Niederschlag von basisch schwefels. Kupferoxyd, und schwefelsaures Ammoniak mit Überschuß an Ammoniak bleibt in der Auflösung zurück. Seine Auflösung fällt die Auflösung des weißen Arseniks in apfelgrünen Flocken; es ist aber ein unsicheres Reagens auf Arsenik, da es in Abkochungen von verschiedenen Pflanzenstoffen, z. B. der Zwiebeln, ähnlich gefärbte Niederschläge hervorbringt (S. Acidum malicum). An der Luft sind zwar die Krystalle ziemlich beständig; ist aber die Luft warm, so zersetzen sie sich unter Verlust von Ammoniak in ein grünes Pulver und sind dann nicht mehr in Wasser auflöslich. In der Hitze entweicht daraus schwefelsaures Ammoniak, und nach anhaltendem Glühen bleibt blos Kupferoxyd als Rückstand. Nach Berzelius ist dieses Salz zusammengesetzt aus 2 At. Ammoniak, 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser; es kann daher als ein wahres Doppelsalz angesehen werden, bestehend aus 1 At. schwefelsaurem Ammoniak, 1 At. Kupferoxydammoniak und 1 At. Wasser, und hieraus lassen sich als Bestandtheile berechnen: schwefelsaures Ammoniak 46,53; Kupferoxydammoniak 46,16; Wasser 7,31.

Ein dem vorigen ziemlich ähnliches Salz, welches aus Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelsäure und Kupferoxyd besteht, wird erhalten, wenn man das schwefelsaure Kupferoxyd statt mit Ätzammoniak, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, und übrigens wie oben angegeben wurde, verfährt.

Ein anderes aus schwefels. Ammoniak und Kupferoxydammoniak bestehendes Salz von grüner Farbe hat Trautwein (Brandes Archiv Nr. 9. 1823. S. 96) beschrieben. Es entsteht aus dem blauen Salz, wenn dieses noch das doppelte an Schwefelsäure aufnimmt. Dieß ist der Fall, wenn man das blaue Salz in der hinreichenden Menge Wassers auflöst, so viel erhitzte verdünnte Schwefels. zusetzt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat, und die Flüssigkeit der Krystallisation überläßt, oder wenn man dem blauen Salz mittelst Salzsäure einen Antheil Ammoniak und Kupferoxyd entzieht; es entstehen dann zuerst Krystalle des grünen schwefels. Ammoniakkupfers, und später ein krümmlich krystallisirtes Ammoniak Kupferoxyd.

Ein gut bereitetes schwefelsaures Ammoniak-Kupfer muß azurblau (nicht hellblau oder grünlichblau) seyn, sich vollständig in einer kleinen Menge dest. Wassers auflösen, und beim Vermischen mit Kaliauflösung stark ammoniakalisch riechen. Ein bloßes Gemenge aus Kupfervitriol und kohlens. Ammoniak hat keine krystallinische Beschaffenheit und braust mit Säuren auf.

Ein Zusatz von Alkohol zur Abscheidung des Kupferammoniaks aus seiner Auflösung ist jedoch nicht nöthig, wenn man in ein erwärmtes Glas gepulverten Kupfervitriol bringt, ihn mit einer hinreichenden Menge (3—4 Thei-

len) Ätzammoniakflüssigkeit von 0,940—0,936 sp. G. übergießt und unter lebhaftem Schütteln dessen vollständige Auflösung bewirkt. Die Flüssigkeit, welche während ihrer auflösenden Einwirkung auf den Kupfervitriol sich erwärmt, ist schnell in eine schwach erwärmte Schale zu filtriren und mit einer Glasscheibe zu bedecken. Nach 24 Stunden wird sich, vorausgesetzt daß die Ätzammoniakflüssigkeit die vorgeschriebene Stärke hatte, der schönste krystallisirte Kupfersalmiak ausgeschieden haben. Aus der rückständigen verdunsteten Lauge kann das noch aufgelöste Salz ebenfalls in schönen Krystallen geschieden werden, wenn man ihr, bevor sie zum Krystallisiren bei Seite gesetzt wird, zur Wiederauflösung eines etwa ausgeschiedenen Antheils Kupferoxyd etwas Ätzammoniakflüssigkeit zusetzt. Ist die Ätzammoniakflüssigkeit schwächer an Ammoniakgehalt, so hat man nur nöthig, sie vor der Krystallisation etwas zu verdunsten und ihr dann noch etwas Salmiakgeist zuzusetzen. (Pharm. Borussic. übers. von Raab S. 239).

Ferrum sulphuricum oxydulatum. Sulphas ferrosus. Vitriolum martis. Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol.

Das Vitriolöl wirkt nicht merklich auf das metallische Eisen; mit Hülfe der Hitze aber oxydirt es dasselbe zu Oxyd unter Entbindung von schwefliger Säure, und das entstandene vollkommene Eisenoxyd bleibt mit dem unzersetzt gebliebenen Antheil von Säure als schwefelsaures Eisenoxyd zurück. Die verdünnte Schwefelsäure löst dagegen das Eisen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, wobei sich das Eisen auf Kosten des Wassers, jedoch nur zu Oxydul, oxydirt, und eine große Menge Wasserstoffgas entwickelt wird. Gewöhnlich schlägt sich bei der Auflösung des Eisens ein schwarzes Pulver nieder, das Kohleneisen (Graphit) ist. Die Flüssigkeit, welche von dem aufgelösten schwefels. Eisenoxydul eine blaulicht-grüne Farbe annimmt, bleibt, so lange sie noch nicht vollkommen gesättigt ist, in Bewegung und warm, sobald aber der Sättigungspunkt eintritt, schießt das Salz in Krystallen an.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird in den Vitriolsiedereien im Großen bereitet und unter den Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser in den Handel gebracht. Man bedient sich zu dessen Darstellung der Eisenkiese, die aber, da sie gewöhnlich 2 Mischungsgewichte Schwefel enthalten, und deshalb an der Luft nicht verwittern, vorher geröstet oder durch Destillation von dem einen Theil Schwefel befreit werden müssen. Die gerösteten und verkleinerten Kiese bleiben der Luft ausgesetzt, damit sie durch den Einfluß des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit zu schwefelsaurem Eisenoxydul verwittern, das dann ausgelaugt und krystallisirt werden kann. Das Abdampfen der Lauge geschieht in einer eisernen Pfanne, und da während des Verdunstens ein Theil des schwefels. Eisenoxyduls in Oxyd übergeht, welches unkrystallisirbar ist, so ist ein Zusatz von Eisen zweckmäßig, welches das Oxyd in Oxy-

dul verwandelt, so daß die Mutterlauge sich noch mehrmals auf Vitriol benutzen läßt.

Bei der Gewinnung des Kupfers aus dem Cämentwasser mittelst Eisen bleibt in der Lauge Eisenvitriol zurück, der durchs Abdampfen und Krystallisiren zu scheiden ist. Der nach diesen Methoden gewonnene Eisenvitriol ist aber nicht rein; denn da das Schwefeleisen auch andere Schwefelmetalle, z. B. Kupfer, Zink ꝛc., so wie auch verschiedene Erdarten enthält, so sind die daraus entstandenen schwefelsauren Salze dem Eisenvitriol beigemengt. Gewöhnlich ist er mit Kupfer- und Zinkvitriol verunreinigt. Von Kupfer läßt sich der Eisenvitriol durch Kochen mit Eisenfeilspähnen reinigen, aber die übrigen Beimischungen lassen sich nicht davon trennen, da das Eisensalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und fast gleiche Löslichkeit mit ihnen besitzt. Von dem im Handel vorkommenden Eisenvitriol sind nach Bonsdorff (Pogg. Ann. XXXI S. 81) 3 Arten zu unterscheiden: 1.) die blaue oder grünlich blaue Varietät, wahrscheinlich aus einer sauren oxydfreien Auflösung gewonnen, oft etwas verwittert und mit einem weißen oder gelben Pulver überzogen. 2.) Die durch eine trübe oder schmutzig grüne Farbe und durch ein trocknes Äußere sich unterscheidende Varietät, die sich auch an trockner Luft ohne Verwitterung erhält; wahrscheinlich aus einer neutralen, aber auch noch von Oxydsalz freien Auflösung angeschossen, durch Einwirkung der Luft oberflächlich getrübt und hiedurch eben vor Verwitterung geschützt. Spült man die Krystalle mit ganz wenigem, schwach durch Schwefels. gesäuertem W. ab, so zeigt sich gleich die schön bläuliche, dem Salze ursprünglich angehörige Farbe und hält sich nun unverändert. 3.) Ein durch schön grasgrüne oder beinahe smaragdgrüne Farbe und gleichsam fettes Äußere ausgezeichneter Vitriol, aus einer mit Oxydsalz sehr geschwängerten Lauge krystallisirt, stark sauer reagirend, auch nach Abspülen mit durch Schwefels. gesäuertem Wasser noch die grüne Farbe behaltend. (Zuletzt kommt indeß auch hier die blaue zum Vorschein).

Der Eisenvitriol findet sehr häufige technische Anwendung; zur Bereitung der Tinte, so wie zum Schwarzfärben wird der kupferhaltige dem reinen Salze vorgezogen. Zum Arzneigebrauch muß er aber in den Apotheken selbst aus reinen Materialien bereitet werden. Man verdünne zu diesem Zweck eine beliebige Menge Vitriolöl in einem gläsernen Kolben mit dem Vierfachen seines Gewichts Wasser und setze zu dieser Mischung allmählig so viel kupferfreie Eisenfeile oder kleine eiserne Nägel, daß der letzte Antheil Eisen ungelöst zurückbleibt, wobei zuletzt die Auflösung durch künstliche Wärme des Sandbades unterstützt werden kann. Dabei entbindet sich, da die Oxydation des Eisens auf Kosten des Wassers erfolgt, eine große Menge Wasserstoffgas, während dessen Sauerstoff das Eisen in Oxydul verwandelt, das sich nun mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet und von dem vorhandenen Wasser aufgelöst wird. Da selbst dem geschmeidigen Eisen fast immer etwas Kohle, auch wohl Kieselerde beigemischt ist, so scheidet sich dieselbe zum Theil bei der Auflösung des Eisens als ein schwarzes Pulver aus; ein anderer Theil

der Kohle aber löst sich in dem Wasserstoffgas auf, diesem den unangenehmen Geruch des Kohlenwasserstoffgases ertheilend. Die gesättigte Auflösung wird hierauf noch heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Nach Absonderung der Krystalle kann die rückständige Lauge noch mehremale nach vorheriger Verdunstung in einer eisernen Pfanne auf Eisenvitriol benutzt werden, bis zuletzt eine nicht mehr krystallisirende Mutterlauge zurückbleibt.

Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine große Neigung, sich höher zu oxydiren, wenn es mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Schon die filtrirte Auflösung des Salzes trübt sich augenblicklich an der Luft und setzt ein unauflösliches Häutchen ab, daher denn auch das sich daraus krystallisirende schwefelsaure Eisenoxydul fast stets mit etwas Oxydsalz verunreinigt wird. Nach Bonsdorf (am angef. Ort) läßt sich aber ein vollkommen oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul leicht dadurch hervorbringen, daß man die durch Kochen mit Eisenfeile neutral gemachte Auflösung vor dem Krystallisiren ganz wenig sauer macht. Sein Verfahren ist im Wesentlichen folgendes: Man gießt die auf vorige Weise dargestellte Eisenauflösung in einen mit langem Halse und enger Mündung versehenen Glaskolben, setzt ein wenig Eisenfeile zu und läßt so lange kochen, bis sich nichts mehr auflöst, was durch eine von ganz geringer Trübung abhängige, eigene dunkele bräunlich graue Farbe der Flüssigkeit erkannt wird. Wenn die Flüssigkeit so concentrirt geworden ist, daß sie zum Krystallisiren geneigt ist, fängt sie an zu schäumen, und muß nun durch einen Trichter mit möglichst enger Spitze nach zuvoriger Befeuchtung des Filters mit Wasser filtrirt werden. Das Filtrat ist in einer zuvor durch Ausschwenken mit ein wenig Schwefelsäure, (etwa 1—2 Tropfen S. auf 1 Unze der kochenden conc. Auflösung) inwendig befeuchteten gläsernen Schale aufzufangen, welcher kleine Überschuß an Säure die höhere Oxydation des Salzes verhütet, daher es ebenfalls zweckmäßig ist, die Spitze des Trichters auch auswendig mit der Säure zu befeuchten, und die Flüssigkeit, zu gleichmäßiger Einmischung der Schwefels. dann und wann umzurühren. Nach dem Erkalten, was durch Abkühlung mit Eis befördert werden kann, schießt das Salz an; man bringt hierauf die Krystalle auf einen Trichter, dessen Spitze mit Papier eingelegt ist, und so wie die Lauge abgeflossen ist, wird das Salz herausgenommen, auf Löschpapier gelegt, mit dergleichen Papier bedeckt, darin hin und her gerollt, und das Papier so oft erneuert, bis das Salz trocken geworden ist. Das Salz verändert sich hiebei nicht, wenn die Luft von mittlerem Hygrometerstande ist, wo z. B. das Kali zerfließt, (nur muß es dann noch feucht nicht der Berührung mit organischen Körpern, z. B. Filtrirpapier, lange ausgesetzt bleiben); dagegen bei größerem Trockenheitszustande, wie in einem geheitzten Zimmer oder zuweilen im Sommer die Krystalle sehr bald zu verwittern anfangen, wo dann das Trocknen durch fleißiges Umrühren beschleunigt werden muß. Es läßt sich auch bei 30° Wärme bei anhaltendem Umrühren trocknen; steigt aber dieselbe auf 40—50°, so verwittern auch größere Krystalle in etlichen Stunden durch ihre ganze Masse. Das Salz ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Das

schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in rhomboidalen Prismen von blauer Farbe mit einem ganz kleinen Stich ins Grüne; ist die Farbe mehr grün, als blau, oder ganz grün, so enthält es sicher Eisenoxydsalz. Die Krystalle verwittern an trockner Luft zu einem rein weißen Pulver (wasserfreies schwefels. Eisenoxydul), das, mit der Zeit, mehr Sauerstoff aufnehmend, eine gelblichgrüne Farbe annimmt. In feuchter Luft erleidet es aber nur erst nach längerer Zeit eine Veränderung, wird zwar feucht, zerfließt aber nicht. Schwefelsaures Eisenoxydul, aus einer völlig neutralen Auflösung krystallisirt, bekommt schon in einigen Stunden oder einem Tage eine schmutzig grünliche immer dunkler werdende Farbe. Das Salz hat einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, ist in der doppelten Menge seines Gewichts kalten und in ⅔ seines Gewichts kochenden Wassers auflöslich, in Alkohol aber ganz unlöslich. Seine Reaction auf Lakmus ist so schwach und erst nach mehreren Secunden oder ½ Minute (um so später, je blauer das Salz war) zum Vorschein kommend, daß sie blos von Bildung des Oxydsalzes und dadurch frei werdender Schwefelsäure abzuhängen scheint, während gewöhnlicher Eisenvitriol, sowie das Oxydsalz, augenblicklich sauer reagiren. In der Wärme schmilzt das schwefelsaure Eisenoxydul in seinem Krystallwasser nach Verdunsten desselben, ein weißes wasserleeres Salz gebend, welches nachher in Wasser sich nur langsam auflöst, aber dessen ungeachtet unverändertes Oxydulsalz ist. Bei einem stärkeren Feuersgrade wird es zersetzt, zuerst in Oxydsalz verwandelt und endlich bleibt nach Verjagung der Säure rothes Eisenoxyd (S. oben bei Bereitung der Schwefels.) als Rückstand. Die Krystalle bleiben, so wie die Auflösung derselben, in verschlossenen Gefäßen unverändert, bleibt aber die Auflösung der Luft ausgesetzt, so fällt allmählich, so wie das Oxydul aus der Luft mehr Sauerstoff anzieht, gelbes basisches schwefelsaures Eisenoxyd nieder, indem das entstandene Oxyd auch mehr Säure zur Auflösung bedarf, und die Auflösung nimmt dabei selbst eine braungelbe Farbe an. Letztere enthält nun ein Gemenge von Oxydul und Oxydsalz, in welchem das Verhältniß des Oxydulsalzes immer geringer wird, je länger die Auflösung an der Luft steht, wobei sich in demselben Verhältniß immer mehr basisches Oxydsalz niederschlägt, bis endlich nur schwefelsaures Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist. Die frisch bereitete Auflösung des Eisenvitriols verschluckt das Salpetergas in großer Menge und nimmt dadurch eine braune Farbe an; es wurde früher angenommen, daß sich dabei in der Auflösung durch Zersetzung des Wassers und des 4ten Theils des Salpetergases Ammoniak, Salpetersäure und Eisenoxyd erzeuge; allein nach Angabe Pelicots (Jour. d. Ph. 1833. S. 644) erfährt das absorbirte Gas keine Veränderung, indem es durch Hitze wieder mit der früheren Beschaffenheit ausgetrieben wird. Das Vitriolöl löst nach Bussy und Lecanu (Jour. Pharm. II. 341) den Eisenvitriol mit rosenrother, und bei größerer Sättigung mit purpurrother Farbe auf. Durch behutsames Hinzufügen von Wasser, so daß keine bedeutende Erhitzung entsteht, verschwindet die Farbe allmählig, so auch durch Salpetersäure, Braunstein und braunes Bleioxyd. Destassins de Richemont (Journ. d. Ch. med.

Oct. 508) empfiehlt die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Vitriolöl als Reagens auf Salpetergas und um Salpetersäure oder salpetrige Säure für sich oder in Verbindungen zu entdecken. Er fand, daß, wenn unter diesen Umständen Eisenoxydul mit freiem oder eben entstehendem Salpetergas zusammen kommt, sogleich eine rothe Farbe entstehe, und daß man, um Salpeters. zu entdecken, nur zur concentrirten Schwefels. einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zuzusetzen und darauf einige Tropfen concentrirter schwefels. Eisenoxydullösung beizufügen habe, um jene Färbung zu beobachten. Diese Versuche stimmen aber nicht mit den oben erwähnten von Bussy und Lecanu überein, nach denen die rothe Farbe der Auflösung des Eisenvitriols in Vitriolöl selbst zukommt.

Reiner Eisenvitriol muß die oben angegebenen Eigenschaften besitzen; haben die Krystalle durch anfangende Verwitterung zum Theil eine gelbe Farbe angenommen, so sind sie deshalb zum Arzneigebrauch noch nicht verwerflich; dagegen ist er aber noch besonders genau auf eine leicht mögliche Verunreinigung mit Kupfer zu prüfen. Der Kupfergehalt wird entdeckt, wenn man etwas Eisenvitriol in 6—8 Theilen Wasser auflöst, einige Tropfen Vitriolöl zufügt und in die Auflösung eine blanke Messerklinge stellt; nach kurzer Zeit erscheint dann das Eisen mit einer Kupferhaut überzogen. Man kann auch die Eisensalzauflösung mit Ätzammoniak niederschlagen, und letzteres im Überschuß zusetzen; ist Kupferoxyd vorhanden, so löst es sich in der Ammoniakflüssigkeit auf, die, über dem gefällten Eisenoxyd stehend, eine blaue Farbe angenommen hat. Der Eisenvitriol kann aber auch Zinksalz enthalten, wenn nehmlich ein käuflicher, mit Eisen von Kupfer gereinigter Eisenvitriol für reines Salz ausgegeben worden ist. Da das Zinkoxyd eben so, wie das Kupferoxyd, in Ätzammoniak auflöslich ist, so darf man nur die zuerst von einem etwannigen Hinterhalt von Kupfersalz durch metallisches Eisen befreite Eisenvitriollösung mit überschüssiger Ätzammoniakflüssigkeit niederschlagen, die Flüssigkeit von dem Eisenoxyd abfiltriren und zur Trockne verdunsten, wo sich das Ammoniak verflüchtigt, das Zinkoxyd aber im Rückstand erhalten wird.

Ferrum sulphuricum oxydatum. Sulphas ferricus. Schwefelsaures Eisenoxyd.

Das schwefelsaure Eisenoxyd entsteht durch Rösten des Eisenvitriols an der Luft bis zur Röthe, oder, wenn eine Auflösung des Eisenoxydulsalzes der Luft so lange ausgesetzt wird, bis sich kein Niederschlag mehr darin bildet, und bis die Auflösung eine rothbraune Farbe angenommen hat, endlich auch, wenn die Eisenvitriollösung mit Salpetersäure gekocht und durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen zur Trockne von derselben befreit wird. In diesen Fällen verbindet sich das Oxydul im Salze mit noch mehr Sauerstoff, geht in Oxyd über, und das Salz zerfällt in basisches unauflösliches schwefelsaures Eisenoxyd und in auflösliches, saures schwefelsaures. Ist die Vitriollösung zuvor mit halb so viel Schwefelsäure versetzt, als sie bereits enthält, so

geht sie blos in saures schwefelsaures Eisenoxyd über. Letzteres Salz erhält man am reinsten, wenn man 26 Theile Eisenvitriol in der 4—6fachen Gewichtsmenge dest. Wassers auflöst, der Auflösung 5 Theile Vitriolöl zusetzt, dann das Gemisch in einem geräumigen Kolben oder einer Porcellanschale bis fast zum Sieden erhitzt und demselben in kleinen Antheilen und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe mäßig verdünnte Salpetersäure hinzusetzt, so lange als sich noch Salpetergas oder rothe Dämpfe entwickeln und bis ein Tropfen der Flüssigkeit von rothem Eisencyankalium nicht mehr blau gefärbt wird. Die erhaltene gelbrothe Flüssigkeit gibt durchs Verdampfen keine Krystalle, sondern verwandelt sich nur in eine braune syrupartige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sowohl in Wasser als Alkohol löslich ist. Beim weitern Verdunsten der dicklichen Salzmasse wird zuerst ein braunes, dann nach stärkerer Entwässerung ein weißes pulveriges Salz erhalten. Das weiße entwässerte Salz zerfließt nur langsam zu einer braunen Flüssigkeit. Das Salz hat im festen Zustande wegen seiner langsamen Auflösung einen nur schwachen Geschmack, im aufgelösten aber schmeckt es sehr stark eisenhaft zusammenziehend. Es löst sich nicht in Vitriolöl, sondern wird durch solches aus seiner concentrirten wässerigen Lösung als wasserleeres weißes Salz gefällt. Es besteht aus 1 At. Eisenoxyd und 3 At. Schwefels. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd entsteht durch unmittelbares Auflösen des Eisenoxyds in Schwefelsäure und durch nachheriges Abdampfen, wobei zuletzt eine gelblichweiße unkrystallinische Masse zurückbleibt, die sich im Wasser mit röthlicher Farbe löst. Durch Glühen verliert es einen Antheil Säure und geht in basisches Salz über. Das (saure) schwefelsaure Eisenoxyd besitzt eine im höchsten Grade adstringirende und fäulnißwidrige Kraft. Es vereinigt sich mit allen thierischen Flüssigkeiten und weicheren Thierstoffen, sie vor Fäulniß bewahrend (Braconnot Jour. d. chim. med. I. p. 170). Das schwefelsaure Eisenoxyd geht mit dem schwefelsauren Kali eine Verbindung ein, die in ihrer Krystallgestalt mit dem gewöhnlichen Alaun übereinkommt, so daß beide dem Ansehen nach nicht zu unterscheiden sind. In diesem Salz ist demnach das Eisenoxyd als Stellvertreter der Thonerde anzusehen; es soll auch in seiner Wirkung dem gewöhnlichen Alaun gleich kommen, so daß dieses Salz fabrikmäßig zubereitet wird. Es hat den Namen Eisenalaun (Sulphas ferrico kalicus) erhalten. Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds löst beim Digeriren metallisches Silber ohne Gasentwicklung auf; es fällt aber beim Erkalten daraus wieder nieder, indem nemlich das Eisensalz anfangs in Oxydulsalz und nachher wieder in Oxydsalz übergeht. Doch scheidet sich nicht alles Silber wieder aus, besonders dann, wenn überschüssige Säure vorhanden ist.

Hydrargyrum sulphuricum. Sulphas hydrargyricus. Vitriolum mercurii. Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Quecksilbervitriol.

Die Schwefelsäure wirkt auf das Quecksilber nur in ihrem concentrirten Zustande und in der Siedhitze. Es erfolgt die Verbindung unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, weil die Oxydation des Quecksilbers auf Kosten der Schwefelsäure statt hat. Das Resultat ist je nach den Mengenverhältnissen beider Stoffe, der Verschiedenheit der Temperatur und der Dauer ihrer gegenseitigen Einwirkung verschieden, so daß bald Oxydul- und bald Oxydsalze entstehen. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul wird erhalten: 1.) Wenn man 1 Th. Quecksilber mit 1½ Th. Vitriolöl mäßig erhitzt, so daß kein Sieden erfolgt, die Einwirkung unterbricht, wenn das Metall in ein weißes Pulver verwandelt ist, die überschüssige Säure abgießt und die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser abwäscht. 2.) Wenn man die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Schwefelsäure oder Glaubersalzauflösung zersetzt. Die Schwefelsäure ist dem Quecksilberoxyd näher verwandt, als die Salpetersäure; daher schlägt sowohl die freie Schwefelsäure als auch ihre auflöslichen Salze, letztere vermöge doppelter Wahlanziehung, aus dem salpeters. Quecksilberoxydul schwefelsaures Quecksilberoxydul nieder. 3.) Durchs Digeriren des schwarzen Quecksilberoxyduls mit Schwefelsäure. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul, nach 1.) bereitet, löst sich in 500 Th. kalten und 300 Th. siedenden Wassers auf, daraus in Prismen krystallisirend, zerfällt aber, so wie das nach 2.) bereitete Salz durch Kochen mit viel Wasser in basisches Oxydulsalz und in sich auflösendes saures schwefelsaures Quecksilberoxydul. Das basisch schwefels. Quecksilber besitzt eine gelblichgraue Farbe und wird durch längeres Kochen mit Wasser zu noch basischerem grünlichgrauem Salze. In schwefelsäurehaltendem Wasser löst es sich leicht zum sauren Salz auf. In der Hitze zerfallen die schwefelsauren Quecksilberoxydulsalze in Quecksilber, schweflige Säure und Sauerstoffgas; ein kleiner Antheil Schwefelsäure geht dabei unzersetzt über. Aus der Auflösung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls fällen die Auflösungen der ätzenden Alkalien schwarzes Quecksilberoxdul, die kohlensauren Alkalien aber kohlens. Quecksilberoxydul als ein gelbes Pulver. Schwefelsaures Quecksilberoxyd wird gebildet, wenn man 2 Theile Quecksilber mit 3 Theilen Vitriolöl unter starkem Sieden so lange erhitzt, bis die anfangs schmutzig aussehende Salzmasse ganz trocken und weiß geworden ist. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd ist zwar nicht officinell, dient aber zur Bereitung des basischen, schwefelsauren Quecksilberoxyds (mineralischen Turpeth) und wird deshalb in den Apotheken dargestellt. Man muß hiezu reines destillirtes Quecksilber anwenden, und dasselbe mit der concentrirten Schwefelsäure in einer Porcellanschale oder in einem geräumigen gläsernen Kolben im Sandbade bis zur Umwandlung in die erwähnte weiße Salzmasse kochen lassen. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd kann sich nicht unzersetzt in Wasser

auflösen; damit in Berührung gestellt, zerfällt es in ein saures Salz, das sich auflöst und in das genannte basische, welches ungelöst zurückbleibt. Ist das schwefelsaure Quecksilberoxyd völlig neutral, so wird es an der Luft nicht feucht, wiedersteht auch anfangs der Einwirkung des Wassers; aber wenn sie zusammen digerirt werden, so findet die Zersetzung vollständig statt. Das saure schwefelsaure Quecksilberoxyd scheidet sich beim Verdampfen seiner Auflösung in nadelförmigen Krystallen aus, hat einen sauren, herben, metallischen Geschmack und wird an der Luft leicht feucht. Das an der Luft zerflossene Salz bildete das Quecksilberöl (oleum mercurii) der alten Ärzte.

Um nun aus dem schwefelsauren Quecksilberoxyd das basische officinelle Salz, den Mineralturpeth (Turpethum minerale, Hydrargyrum sulphuricum flavum) darzustellen, zerreibe man das etwas verkühlte Salz in einem gläsernen Mörser, trage es alsdann in die 6 bis 8fache Menge siedendes Wasser und unterhalte das Sieden ungefähr ½ Stunde lang. Der Turpeth erscheint als ein gelber Niederschlag, den man nach Absonderung der überstehenden Flüssigkeit, welche saures Quecksilbersalz aufgelöst enthält, mit kochendem Wasser hinreichend aussüßt, auf einem Filter zwischen Löschpapier gegen das Licht geschützt trocknet und an einem dunklen Ort aufbewahrt. Aus der zuerst abgegossenen Flüssigkeit kann das Quecksilber durch Kupfer reguliniſch oder durch Ätzkali als gelbes Oxyd ausgeschieden werden.

Der Mineralturpeth hat eine hellpommeranzengelbe Farbe, die sich durch den Einfluß des Sonnenlichts, besonders im feuchten Zustande, in Grau oder Schwarz verwandelt; er ist im Wasser sehr schwer auflöslich und erfordert von kaltem Wasser 2000, von heißem dagegen 600 Th. zur Auflösung. Er ist anfangs geschmacklos, dann aber entwickelt er einen widerlich metallischen Geschmack. Alle Arten des schwefelsauren Quecksilberoxyds werden in der Hitze zerlegt in ähnliche Produkte, wie das Oxydulsalz. Die Reinheit des Mineralturpeths ist daran zu erkennen, daß er sich in der Hitze vollständig verflüchtigt und mit Schwefelsäure sich anfangs in ein weißes Salz verwandelt, in mehr Schwefelsäure aber vollkommen auflöslich ist.

Aus der Auflösung des schwefels. Quecksilberoxyds scheiden die fixen Alkalien und das Kalkwasser gelbes Quecksilberoxydhydrat, die kohlensauren fixen Alkalien aber ein braunes Pulver, das jedoch nur wenig Kohlensäure enthält. Die Ätzammoniakflüssigkeit scheidet zwar auch Quecksilberoxyd aus der schwefelsauren Quecksilberoxydlösung; zugleich erzeugt sich aber auch eine 3fache Verbindung aus Quecksilberoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak, die in überschüssigem Ammoniak auflöslich ist und durch gelindes Verdunsten aus dieser Auflösung in kleinen Krystallen anschießt.

Zincum sulphuricum. Sulphas zincicus. Vitriolum zinci. Schwefelsaures Zinkoxyd. Zinkvitriol.

Das Zink löst sich in erhitzter Vitriolsäure auf, damit unter Entwicklung von schwefliger Säure eine weiße feste Masse bildend, die aus schwefelsau-

rem Zinkoxyd besteht. Leichter und unter lebhaftem Aufbrausen erfolgt die Auflösung des Zinks in verdünnter Vitriolsäure, aus welcher Auflösung das schwefelsaure Zinkoxyd beim Verdunsten in Krystallen anschießt. Zuweilen findet man den Zinkvitriol, wiewohl selten, völlig gebildet in der Natur. Er wird im Großen durch Rösten der schwefelzinkhaltigen Erze, Auslaugen der verwitterten Masse und Krystallisiren der Lauge gewonnen. Das krystallisirte Salz wird nochmals in einem kupfernen Kessel in seinem Krystallwasser geschmolzen, die aufschwimmenden Unreinigkeiten abgeschöpft, dann in hölzerne Tröge ausgegossen, bis fast zum Erkalten umgerührt, wo es so locker wie Schnee erscheint, und hierauf in hölzerne Kästen oder kugelförmige Formen fest zusammengedrückt. In diesen Formen backt es durch Stehen fest zusammen und erlangt die Weiße, Festigkeit und das übrige Ansehen des Hutzuckers. Der käufliche Zinkvitriol ist indessen nie rein; denn da die Zinkerze auch noch andere Metallverbindungen, wie Eisen, Blei rc. auch erdige Stoffe enthalten, die ebenfalls zugleich verwittern, so sind die aus diesen Beimischungen erzeugten schwefelsauren Mittelsalze dem Zinkvitriol beigemengt, wodurch er zum Arzneigebrauch untauglich wird. Es muß daher das zum Arzneigebrauch bestimmte schwefelsaure Zinkoxyd in den Apotheken selbst bereitet werden durch Auflösen des metallischen Zinks in verdünnter Schwefelsäure. Nach Wakenroder (Ann. d. Phar. X. S. 40) enthält das käufliche metallische Zink gewöhnlich Eisen, Kadmium, Schwefelblei und eingemengte Kohlentheilchen, ist aber von Arsenik, Kobalt und Nikel ganz frei und enthält von Kupfer und Mangan nur Spuren beigemengt. Um nun aus diesem unreinen Zink ein reines schwefelsaures Salz darzustellen, ist folgendes Verfahren zu befolgen: Man übergieße in einer Schale oder offnen Flasche Zinkstückchen oder granulirtes Zink mit seinem gleichen Gewichte Vitriolöl, das zuvor mit seiner 3fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden, und lasse beide Substanzen so lange mit einander in Berührung, bis auch beim Umrütteln der Flüssigkeit keine Gasentbindung mehr Statt findet, wobei Anwendung von Wärme mehr nachtheilig als nützlich ist, da bei langsamer Einwirkung weniger Eisen aufgelöst zu werden scheint. Die Oxydation des Zinks erfolgt hiebei auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, während der Wasserstoff desselben gasförmig entweicht und das Aufbrausen der Flüssigkeit bedingt. Das gebildete Zinkoxyd wird sogleich von der Schwefelsäure aufgelöst; die gesättigte Auflösung enthält aber auch schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kadmium rc., ist aber von Bleisalz frei, da dieses als unauflöslich in Wasser im Rückstande bleibt. Man gieße jetzt die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, setze dieselbe mit einer neuen Menge granulirtem Zink in Berührung und lasse beide so lange stehen, bis eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte Probe derselben von Schwefelwasserstoffgas nicht mehr gefärbt oder farbig niedergeschlagen wird. Sämmtliche fremde Metalle, sowohl die in dem Zink, als auch die in der rohen Schwefels., welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar sind, werden bei dieser längern Berührung der Zinkauflösung mit überschüssigem Zink vollständig abgeschieden. Die auf diese Weise behandelte schwefelsaure

Zinkauflösung liefert nun beim Verdampfen in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkt einen von überschüssiger Säure freien Zinkvitriol, der oft, besonders bei langsam erfolgter Auflösung des Zinks, nur unbedeutende Spuren von Eisenoxydul als einzige fremde Beimischung enthält. Die von den Krystallen abgegossene Lauge liefert bei weiterem Verdunsten noch einen Antheil Krystalle, bis zuletzt eine Mutterlauge zurück bleibt, die als unbrauchbar wegzugießen ist. Sämmtliche Krystalle sind zwischen sauberem Löschpapier zu trocknen und in einem Glase aufzuheben.

Der geringe Eisengehalt eines solchen Zinkvitriols kommt bei seiner medizinischen Anwendung nicht im Betracht; soll indessen seine Auflösung zur Darstellung des Zinkoxyds dienen, so muß auch die letzte Spur Eisen daraus entfernt werden. Zu diesem Zweck ist der Auflösung zuerst so lange kohlensaure Natrumlösung zuzusetzen, bis ein ziemlich starker Niederschlag entstanden ist, und dann so lange Chlorgas hindurchzuleiten, bis fast alles Zinkoxyd wieder aufgelöst ist, und der Niederschlag eine braune Farbe angenommen hat. Das Chlor löst, wenn es durch die suspendirtes Zinkoxyd enthaltende Flüssigkeit strömt, dasselbe auf, während das Eisen als unauflösliches Hyperoxyd abgeschieden wird. Es sind zwar noch viele Verfahrungsarten empfohlen worden, den Eisengehalt aus dem Zinksalze zu entfernen; allein sie führen theils nicht zum Zweck, theils sind sie mit vielen Weitläuftigkeiten verbunden. Die Preuß. Phar. schreibt vor, durch Glühen des Zinkvitriols mit Salpeter das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, welches dann beim Auflösen des geglühten Salzes ungelöst zurück bleiben würde; allein es wird dadurch nicht alles Eisenoxyd entfernt, wie schon Schindler und Dulk erkannt haben. Eben so läßt sich aus der mit kohlens. Zinkoxyd gesättigten Zinkvitriolauflösung durch Schwefelkaliumlösung keinesweges, wie Martius (Buch. Repert. XLI S. 203) angegeben hat, der Eisengehalt entfernen; denn so lange die Flüssigkeit noch sauer reagirt, fällt das Schwefelkalium das Eisen nicht, und ist sie neutral, so fällt dann auch Schwefelzink mit nieder, indem bekanntlich noch in ziemlich sauer reagirenden Zinkauflösungen durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag entsteht. Schon früher befolgte Döbereiner (Handbuch der pharmaz. Chemie 1831. S. 632) Veltmanns Verfahren, die Zinkauflösung durch kohlensaures Zinkoxyd und Chlorwasser zu reinigen; allein dieses Verfahren hat die Unbequemlichkeit, daß es eine große Menge Chlorwasser erfordert, und daher bei Reinigung größerer Quantitäten hinsichtlich der Gefäße manche Schwierigkeit statt finden dürfte. Der gewöhnliche käufliche Zinkvitriol läßt sich zwar durch Zink und Chlorgas auf die angegebene Weise ebenfalls von den fremden Metallbeimischungen reinigen, da er aber auch stets mit erdigen Stoffen verunreinigt ist, die hiebei nicht von dem schwefelsauren Zink zu trennen sind, so kann auch daraus das letztere Salz nicht rein dargestellt werden.

Das schwefelsaure Zinkoxyd bildet Krystalle, ähnlich denen des Bittersalzes, bei langsamer Verdampfung der Auflösung schießen aber große säulen

förmige Krystalle an, die an der Luft auf der Oberfläche verwittern und einen zusammenziehenden metallisch beizenden Geschmack besitzen. In der Wärme zergeht das schwefelsaure Zinkoxyd in seinem Krystallwasser, dieses entweicht, und wasserfreies Salz bleibt als eine weiße strengflüssige Masse im Rückstande. Stärker erhitzt zersetzt sich ein Theil seiner Säure in Sauerstoffgas und schweflige Säure; bei lange fortgesetztem Glühen entweicht zuletzt concentrirte Schwefelsäure, und das Salz ist jetzt in Zinkoxyd verwandelt worden. Mit Schwefel oder Kohle geglüht, wird es zu Schwefelzink. Von kaltem Wasser erfordert es 2½mal sein Gewicht zur Auflösung, von kochendem aber etwas weniger, als sein gleiches Gewicht. Die ätzenden Alkalien fällen daraus weißes Zinkoxyd, wobei aber zu bemerken ist, daß sie dasselbe, im Überschuß zugesetzt, wiederum auflösen. Kohlensaure Alkalien scheiden das Zinkoxyd mit Kohlensäure verbunden ab, welches ebenfalls von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird, dagegen kohlensaures Kali keine auflösende Wirkung darauf zeigt. Enthält die Zinkauflösung zugleich Salmiak, so erscheint auf Zusatz des kohlensauren Kali in der Kälte kein Präcipitat, wenn der Salmiak hinreichend war, das Oxyd zurückzuhalten; nur nach längerem Sieden und der Zersetzung dieses Salzes erfolgt Ausscheidung des Oxyds. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 7 At. Wasser, erhält demnach in 100 Theilen 28,06 Zinkoxyd, 27,97 Schwefelsäure, 43,96 Wasser.

Das reine schwefelsaure Zinkoxyd wird im neutralen Zustande von Schwefelwasserstoffgas milchig getrübt oder weiß gefällt, darf daher, ist es von andern Metallsalzen frei, weder gelb noch braun oder schwarz gefärbt oder niedergeschlagen werden. Ist es noch etwas eisenhaltig, so verursacht zugesetzte Galläpfeltinktur, die auf das Zinksalz keine Wirkung äußert, eine Färbung.

Ein basisch schwefelsaures Zinkoxyd oder drittelschwefelsaures Zinkoxyd entsteht, wenn die Auflösung des Zinkvitriols mit Ätzlauge so vermischt wird, daß sich nur ein Theil des Salzes zersetzen kann, oder wenn man die Auflösung anhaltend mit Zinkoxyd kocht. Es ist ein weißes voluminöses Pulver, das sich nicht in kaltem, aber in kochendem Wasser auflöst, sich daraus beim Erkalten in glänzenden kleinen Krystallen absetzend, welche sich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut aufgestrichen werden können.

Anderthalb schwefelsaures Zinkoxyd krystallisirt aus dem Rückstand von der Wasserstoffgasbereitung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure oder, wenn metallisches Zink mit sehr verdünnter Säure im Überschuß ohne alle Erwärmung in Berührung kommt. Dieses Salz hat einen so styptisch beißenden Geschmack, daß, wenn man nur das Geringste davon in den Mund nimmt, der Speichel augenblicklich mit Blut gefärbt wird.

Acidum tartaricum. Sal essentiale tartari. Weinsteinsäure. Weinsäure, wesentliches Weinsteinsalz.

Die Weinsteinsäure findet sich nur im Pflanzenreiche. Im freien Zustande ist sie in den Tamarinden, unreifen Trauben, in der Ananas ꝛc., enthalten; gewöhnlich aber kommt sie an Basen gebunden vor, so an Kali, in welcher Verbindung sie in großer Menge als ein saures Salz im Safte der Trauben aufgelöst ist, das sich daraus während der geistigen Gährung desselben in den Fässern in Verbindung mit andern Substanzen absondert, und im Handel unter dem Namen Weinstein bekannt ist. Zu ihrer Darstellung wird immer der gereinigte Weinstein angewendet, aus welchem zuerst die Weinsteinsäure auf eine Basis übertragen werden muß, welche mit der Schwefelsäure ein im Wasser sehr schwer auflösliches Salz gibt, gewöhnlich an Kalkerde oder an Bleioxyd, aus welchem Salze sie dann mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden wird. Das Verfahren ist folgendes: Ein Theil feingepulverter gereinigter Weinstein wird mit 10 Th. Wasser in einem zinnernen Kessel bis zum Kochen erhitzt, dann wird so lange in kleinen Antheilen unter fortwährendem Umrühren fein gepulverte vorher durch sorgfältiges Auskochen mit Wasser gereinigte eisenfreie kohlensaure Kalkerde (Kreide) zugesetzt, als ein Aufbrausen erfolgt, wozu auf 100 Th. Weinstein ungefähr 28 Th. der letzteren erforderlich sind. Der Weinstein besteht aus 1 At. Kali und 2 At. Weinsteinsäure; das 2te Verhältniß der Säure desselben zerlegt den zugesetzten Kalk zu schwerauflöslicher weinsteinsaurer Kalkerde, und scheidet die Kohlensäure unter Aufbrausen aus. Die über der gefällten weinsteinsauren Kalkerde stehende Flüssigkeit, welche neutrales weinsteinsaures Kali enthält, wird abgegossen und entweder durch Verdampfen zur Trockne auf dieses Salz benützt, oder man kann das weinsteinsaure Kali durch aufgelösten salzsauren Kalk (Chlorcalcium), von welchem man so lange hinzu gießt, als noch ein Niederschlag entsteht, in weinsteinsaure Kalkerde und salzsaures Kali zersetzen. Sämmtliche weinsteinsaure Kalkerde ist nun so oft mit kaltem Wasser auszuwaschen, bis solches geschmacklos abläuft, welches Auswaschen dadurch sehr erleichtert wird, daß der weinsteinsaure Kalk wegen seiner Schwere sehr schnell in dem Wasser zu Boden sinkt. Nach dem Abgießen der ersten Lauge zeigt sich auf der Oberfläche der weinsteins. Kalkerde ein schmutziger Überzug, welcher leichter, als jene selbst ist, daher auch leicht durch bloßes Abspühlen getrennt werden kann. Die Trennung dieses Überzugs von dem Salze ist nothwendig; denn sonst besitzt die daraus geschiedene Säure eine braune Farbe. Um nun die Weinsteinsäure von der Kalkerde zu trennen, wird die vorher getrocknete weinsteins. Kalkerde in einem geräumigen Topfe oder in einem gläsernen Kolben mit so viel reinem Wasser angerührt, daß dadurch ein dünnflüssiger Brei entsteht, dann auf 16 Theile des in Arbeit genommenen weinsteinsauren Kalks 7 Theile Vitriolöl behutsam zugesetzt und das erwärmte Gemisch 24 Stunden lang unter öfterm Umrühren im Sandbade digerirt, wobei die Hitze bei nicht zu großen Quantitäten bis zum Sieden gesteigert wer-

den kann. Hat man alle Weinsteinsäure des Weinsteins an Kalkerde gebunden, so kann man den weinsteinsauren Kalk, ohne ihn vorher zu trocknen, genau mit noch einmal so viel Schwefelsäure behandeln, als Kreide angewendet wurde. Bei großen Quantitäten kann das Gemenge, um die Zerlegung zu befördern, in einem metallenen Kessel eine Zeit lang unter stetem Umrühren, um das sonst starke Spritzen zu verhüten, gekocht werden, wobei aber das verdunstete Wasser ersetzt werden muß. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure wegen näherer Verwandtschaft zur Kalkerde mit derselben zu Gyps, die in Freiheit gesetzte Weinsteinsäure bleibt dagegen im Wasser aufgelöst. Nach gehöriger Digestion wird das Gemeng durch einen Spitzbeutel filtrirt, der rückständige Gyps mit kaltem Wasser abgewaschen und zuletzt zwischen einer hölzernen oder zinnernen Presse ausgepreßt, um alle demselben anhängende Weinsteinsäure zu entfernen. Die sämmtliche filtrirte saure Flüssigkeit, welche neben der Weinsteinsäure noch etwas Gyps enthält, ist jetzt durch ruhiges Stehenlassen zu klären, dann von den zu Boden gefallenen Unreinigkeiten klar abzugießen, der trübe Rest zu filtriren und hierauf in Glas- oder Porcellanschalen bis zur dünnen Syrupsconsistenz langsam zu evaporiren. Von dem wieder ausgeschiedenen Gyps ist die flüssige Säure noch warm durch ein mit Wasser benetztes leinenes Tuch zu trennen, dann in dem vorigen Gefäß im Sandbade bei gelindem Feuer bis zu dem Punkt abzurauchen, wo etwas davon herausgenommen beim Erkalten größtentheils erstarrt. Die so weit eingedickte Säure wird nun vom Feuer entfernt, nach dem Erkalten in 1½ Th. dest. Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem weniger noch abgesetzten Gyps durch ein leinenes Tuch geschieden und in einer Schale auf der lauwarmen Stelle eines schwach geheizten Stubenofens oder im Sommer an einem von der Sonne beschienenen Ort der Krystallisation überlassen. Die von den Krystallen abgegossene Lauge liefert nach vorherigem Verdampfen noch mehr krystallisirte Weinsteinsäure; sollte jedoch die Lauge gefärbt seyn, so muß sie vorher durch Digeriren mit frischgeglühtem Kohlenpulver oder kochend durch tropfenweise zugesetzte Salpetersäure entfärbt werden. Bei Behandlung großer Mengen Flüssigkeit kann das Verdampfen auch in flachen kupfernen oder bleiernen Kesseln geschehen; doch muß nachher die concentrirte flüssige Säure durch Schwefelwasserstoff von aufgenommenem Metalloxyd befreit werden. Erscheint die krystallisirte Säure gelb, so ist sie wieder in Wasser aufzulösen, mit Kohlenpulver zu kochen und durch wiederholte Krystallisation zu reinigen. Die zur Zerlegung der weinsteinsauren Kalkerde vorgeschriebene Menge Schwefelsäure ist hierzu mehr als hinreichend; es ist aber auch nothwendig, daß sie in solcher Quantität vorhanden ist, um nicht blos eine völlige Abscheidung der Weinsteinsäure zu bewerkstelligen, sondern auch, um durch einen geringen Überschuß die Krystallisation der Säure zu fördern, indem etwa vorhandener weinsteinsaurer Kalk jener hinderlich erscheint. Zu viel freie Schwefelsäure wirkt jedoch gleichfalls nachtheilig, da sie in der Hitze zerstörend auf die Weinsteinsäure wirkt, sich auch den Krystallen anhängt, so daß diese an der Luft feucht werden. Man hilft diesem Fehler durch wiederhol-

tes Auflösen und Krystallisiren unter Mitwirkung eines kleinen Zusatzes von chlorsaurem Kali oder von etwas weinsteinsaurer Kalkerde ab, so wie sich in der Weinsteinsäure aufgelöste weinsteinsaure Kalkerde dadurch beseitigen läßt, daß man noch so lange Schwefelsäure zutröpfelt, als Gyps niederfällt. Obwohl der reine (ätzende) Kalk der Weinsteinsäure näher verwandt ist, als das Kali, daher auch auf nassem Wege den Weinstein vollkommen zerlegt, so ist doch ein darauf gegründetes Verfahren zur Darstellung der Weinsteinsäure nicht praktisch, da in der Flüssigkeit neben der freien Weinsteinsäure ein 3faches aus Weinsteinsäure, Kalkerde und Kali bestehendes Salz zurückbleibt. Dagegen soll die Zersetzung des neutralen weinsteins. Kalis mit überschüssiger Kalkerde besser gelingen; man sättige daher zuerst 1 Theil Weinstein vollkommen mit Kali, koche dann die neutrale Lauge eine Stunde lang mit 8 Th. gebrannten Kalks, decantire die Lauge, welche kalkfreies Ätzkali enthält, von dem Niederschlag ab, süße ihn mit Wasser aus, entferne daraus den überschüssigen Kalk mit Salz- oder Essigsäure, und behandle dann den zurückbleibenden weinsteinsauren Kalk, wie angegeben worden ist. Nach Desfosses (J. d. pharm. 1829. nov. 613) läßt sich mit Vortheil für die Wohlfeilheit bei Bereitung der Weinsteinsäure Gyps anstatt Chlorcalcium zur Zersetzung des neutralen weinsteinsauren Kalis anwenden, welches man nach Sättigung des Weinsteins durch Kreide erhält. Man geht hiebei so zu Werke: Nachdem der Säureüberschuß des Weinsteins durch die Kreide gesättigt ist, wird der weinsteinsaure Kalk gewaschen und die Waschwasser aufgehoben. Nachdem darauf dieß erste weinsteinsaure Kalksalz mit Schwefelsäure zersetzt und der Niederschlag hinlänglich, zur Entfernung aller Weinsteinsäure, gewaschen worden ist, läßt man die Waschwasser, welche das neutrale weinsteins. Kali enthalten, ½ Stunde lang mit dem bei der ersten Operation erhaltenen Gyps kochen; es bildet sich dann wiederum weinsteinsaure Kalkerde, die man dann mit Schwefelsäure zersetzt. — Der Weinstein selbst wird, obwohl in der Wahlanziehung zu den Basen die Weinsteins. der Schwefels. nachsteht, durch letztere doch nur schwierig und nur zum Theil zerlegt, da das Kali sehr innig mit der Weinsteinsäure verbunden ist. Erhitzt man ein Gemisch aus 1 Th. Vitriolöl mit 3 Th. Wasser bis zum Kochen und setzt allmählich 4 Th. gepulverten Weinstein zu, so fällt ein Gemenge nieder, bestehend aus unzersetztem Weinstein, schwefelsaurem Kali und Gyps (letzterer gebildet aus dem im Weinstein enthaltenen weinsteinsauren Kalk), von welchen Salzen sich dann beim Abdampfen der Flüssigkeit noch mehr ausscheidet. Hat die Flüssigkeit zuletzt eine syrupdicke Consistenz erlangt, so gerinnt sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus saurem schwefelsaurem Kali und Weinsteinsäure besteht. Durch Behandlung mit Alkohol läßt sich daraus die Weinsteins. mit Hinterlassung des schwefels. Salzes entfernen; wird dann der Alkohol von der Säure durch Destillation geschieden, so kann die rückständige S. durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Auflösung in Krystalle gebracht werden. Nach Erdmann (Buch. Rep. XLIX S. 114) kann man den Weinstein auf Weinsteins. und kohlensaures Kali zugleich benutzen, wenn man 1 Th. Kreide in

warmem Essig auflöst, dann einen andern Theil Kreide mit Wasser kocht, und mit Weinstein sättigt und filtrirt. Beide Flüssigkeiten werden zusammengegossen, erwärmt und der Ruhe überlassen; es entsteht dann eine Zersetzung der beiden darin aufgelösten Salze, der essigsauren Kalkerde und des weinsteinsauren Kalis, in weinsteinsaure Kalkerde und in essigsaures Kali; die Auflösung des letztern wird abfiltrirt, zur Trockne abgeraucht, dann das Salz durch Glühen in kohlensaures Kali verwandelt oder auch zur Darstellung des concentrirten Essigs verwendet. Der weinsteinsaure Kalk, der beide Niederschläge bildet, ist auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure zu zersetzen. Die Abwaschwasser des Gypses, die nur wenig Weinsteinsäure enthalten, können, da sie die Verdampfungskosten nicht tragen, vortheilhafter auf Essig benutzt werden, wenn man braunen Zucker darin auflöst, etwas rohen Essig zusetzt und an einen warmen Ort stellt. Durch die eintretende saure Gährung wird auch die in der Flüssigkeit befindliche Weinsteinsäure in Essigsäure verwandelt.

Die Weinsteinsäure bildet farblose 4 und 6seitig krystallisirte Säulen, zuweilen schießt sie auch in rautenförmigen 4seitigen Tafeln an; die Krystalle sind unvollkommen durchsichtig, weiß, trocken, luftbeständig. Zuweilen werden sie beim Zerreiben zu einem dicken Teige, was von mechanisch interponirtem Wasser herrührt. Die Weinsteinsäure hat einen angenehmen, etwas scharfen, stark sauern Geschmack, dem der Zitronensäure ähnlich, erfordert zur Auflösung 2 Theile kaltes, aber nur gleiche Gewichtstheile siedendes Wasser, und ist auch in Alkohol löslich. Letzterer raubt ihr die Fähigkeit, zu krystallisiren, welche sie aber nach Verjagung des Alkohols durch öfteres Auflösen in Wasser wieder erlangt. Die sehr verdünnte wäßrige Auflösung bedeckt sich, an der Luft stehend, mit Schimmel, geht aber bei Zusatz von Alkohol in Essigsäure über. Sie schmilzt in der Hitze, ohne ihr Wasser fahren zu lassen, welches sie erst dann verliert, wenn sie statt desselben eine Base aufnehmen kann; ohne dieses Wasser kann sie aber nicht für sich bestehen. Die bei 121° geschmolzene Säure, die eine wasserhelle Flüssigkeit darstellt, gesteht beim Erstarren zu einer weißen durchscheinenden harten, an der Luft zerfließenden Masse. In einer Retorte erhitzt kommt sie anfangs in Fluß, wird aber bei steigender Erhitzung zerlegt und giebt mit Zurücklassung einer schwammigen Kohle kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, Wasser, brenzliches Öl, Essigsäure und brenzliche Weinsteinsäure. An der Luft erhitzt schäumt die Weinsteinsäure auf, verbreitet einen eigenthümlichen, jenem des gebrannten Zuckers ähnlichen Geruch, entzündet sich, brennt mit Flamme und hinterläßt wenig feine Kohle. Von Salpetersäure wird sie in Sauerkleesäure, Essigsäure und Äpfelsäure umgewandelt, durch verdünnte Schwefelsäure geht sie bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosph. unter Entwicklung von schwefligs. Gas in Essigsäure, durch nordhäuser Vitriolöl bei einer dem Siedpunkt desselben nahen Temperatur in Kohlenoxydgas und Wasser, und durch Manganoxyd und Schwefelsäure in Ameisensäure über. — Wird krystallisirte Weinsteinsäure mit braunem Bleioxyd bei + 12—15 R. zusammengerieben, so erglüht

das Gemenge nach wenig Augenblicken unter Ausstoßung des Geruchs nach Ameisensäure. Ein Gemenge von gepulverter Weinsteinsäure und Borarsäure zerfließt an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft, an welcher jede der Säuren für sich trocken bleibt. In der Wahlanziehung zu den Basen steht die Weinsteinsäure im Allgemeinen nur der Schwefel-, Sauerklee-, Salpeter- und Salzsäure nach, mithin vielen andern vor. Allein bei dem Kali hat sie ein starkes Bestreben, sich mit demselben zu einem sauren Salz, dem Weinstein, zu verbinden; sie entzieht daher selbst den stärksten Säuren so viel davon, um in jene Verbindung übergehen zu können. Dem neutralen weinsteinsauren Kali entziehen dagegen die schwächsten Säuren so viel Kali, daß wieder Weinstein entsteht. Tröpfelt man in aufgelöste Weinsteinsäure aufgelöstes kohlensaures Kali, so entsteht entweder sogleich, oder wenn die Auflösungen sehr verdünnt waren, nach einiger Zeit ein körniger Niederschlag von Weinstein. In Kalk-, Baryt- und Strontianwasser, so wie in der Bleizuckerauflösung, bringt die Weinsteinsäure weiße Niederschläge hervor, welche sich in einem Überschuß der Säure wieder auflösen. Den Auflösungen sehr vieler Oxyde ertheilt die Weinsteinsäure die merkwürdige Eigenschaft, durch kohlensaure und ätzende Alkalien nicht gefällt zu werden, wenn sie sonst durch sie fällbar sind. Dahin gehören die Oxyde von Eisen, Mangan, Titan u. s. w.; so wird auch die Thonerde nicht gefällt und verbindet sich nicht mit Farbstoffen, wenn Weinsteinsäure ins Spiel kommt. Die krystallisirte Weinsteinsäure enthält 11,84 pC. Wasser; ihr spec. G. ist = 1,75. Im wasserfreien Zustande besteht sie aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff. Die weinsteinsauren Salze sind in Wasser theils auflöslich, theils unauflöslich. In der Hitze werden alle weinsteinsauren Salze zerstört; bei der trocknen Destillation geben sie dieselben Produkte, wie die Weinsteinsäure, und hinterlassen die Base entweder rein oder mit Kohlensäure verbunden.

Die reine Weinsteinsäure muß weiß, trocken, geruchlos seyn und an der Luft nicht feucht werden. Geschieht letzteres, so hängt ihr Äpfelsäure (entstanden durch Entfärbung einer braunen Weinsteinsäureauflösung mittelst Salpetersäure), Schwefelsäure oder Salpetersäure an. Schwefelsäure ist durch salpetersaure Barytlösung zu entdecken, die in der Auflösung einer damit verunreinigten Weinsteinsäure einen weißen Niederschlag erzeugt, der in Salpetersäure unauflöslich ist. Ein solcher Niederschlag wird aber auch entstehen, wenn die Weinsteins. durch Gyps verunreinigt ist; dieß entdeckt aber die Sauerkleesäure, welche die Kalkerde als sauerkleesaure Kalkerde ausfällt. Salpetersäure gibt sich beim Erwärmen der Weinsteinsäure durch ihren eigenthümlichen Geruch zu erkennen; auch greift die Auflösung einer solchen Weinsteinsäure metallisches Quecksilber unter Entbindung von Salpetergas an. Eine grünliche Farbe der Krystalle deutet auf Kupferoxyd, so wie die gelbliche auf Eisenoxyd. Jede metallische Beimischung läßt sich durch Schwefelwasserstoff, Cyaneisenkalium und Galläpfeltinktur erkennen, welche Reagentien die Auflösung der reinen Weinsteinsäure weder färben, noch farbige Niederschläge darin hervorbringen dürfen. Kalksalze bleiben bei der Auflösung

der Weinsteins. in Alkohol ungelöst zurück. Ein geringer Gehalt an Gyps macht indessen die Säure zum medizischen Gebrauch nicht untauglich. Übrigens darf die Weinsteinsäure beim Verbrennen unter Zutritt der Luft keinen Rückstand, außer einer Spur von Kohle, hinterlassen. 15 Gran Säure in Wasser gelöst geben beim Vermischen mit einer Auflösung von essigsaurem Kali in Alkohol 18½ bis 19 Gran Weinstein, der sich als ein krystallinisches Pulver ausscheidet.

Eine merkwürdige Varietät der Weinsteinsäure ist die zuerst von John (Handwörterbuch d. Ch. 1. B. S. 125) beobachtete Traubensäure, die der aus den Vogesen kommenden Weinsteinsäure beigesellt ist, und sich gleich dieser in den Trauben findet. Sie krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, oft auch nur in verworrenen Krystallen, die an der Luft etwas trübe werden und weiß beschlagen. Sie ist geruchlos und schmeckt wie Weinsteinsäure, mit der sie nach Berzelius genau dieselben Bestandtheile gemein hat, also mit dieser isomerisch ist. Von der Weinsteinsäure unterscheidet sich die Traubensäure aber dadurch, daß sie in Wasser schwerer auflöslich ist, vom Alkohol nur unbedeutend aufgelöst wird, und daß sie den in Wasser aufgelösten Gyps fällt, was die Weinsteinsäure nicht thut. Mit dem Kali bildet sie ein dem Weinstein völlig analoges saures Salz und zersetzt die Kalisalze schneller, als die Weinsteinsäure.

Möglichst gesättigte Auflösungen der Weinsteinsäure und Traubensäure in Wasser geben mit Kalkwasser, das mit Kalk vollkommen gesättigt ist, in solcher Menge vermischt, daß geröthetes Lakmus blau wird, in der Kälte Niederschläge, während dieß unter gleichen Umständen mit der Zitronensäure und Äpfelsäure der Fall nicht ist, doch erfolgt bei der sehr concentr. Auflösung der Zitronensäure eine geringe Trübung, dagegen aber die Äpfelsäure weder in der Kälte noch in der Hitze die geringste Einwirkung zeigt. Erhitzt man nach Brandes (Ann. d. Ph. LX. S. 302) eine mit Kali, Natrum oder Ammoniak gesättigte Auflösung von Weinsteins. mit Platinauflösung, so setzt sich das Platin in fein zertheiltem metallischem Zustande als ein schwarzer Bodensatz ab. ½ Gran weinsteinsaures Kali, in 10000 Th. Wasser gelöst, zeigte in der Wärme noch deutliche Reaktion. Traubensaure Alkalien theilen diese Eigenschaft der weinsteinsauren; dagegen bei den benzoesauren, kleesauren, zitronensauren und essigsauren Salzen nichts dergleichen bemerkt ward.

Kali tartaricum acidum. Bitartras kalicus. Tartarus.

Saures weinsteinsaures Kali. Weinstein.

Der Weinstein findet sich in den Säften einiger Früchte, namentlich der Tamarinden und der Weintrauben; auch in verschiedenen Wurzeln, z. B. der Quecken, des Löwenzahns u. m. a. hat man ihn angetroffen. Der im Handel vorkommende Weinstein wird aus den Weintrauben gewonnen; der Saft derselben setzt ihn nach Beendigung der geistigen Gährung an den Seitenwänden der Fässer als eine mehr oder weniger dicke Rinde ab. Indem in

dem gegohrnen Saft die stille Gährung fortdauert, entzieht das immer zunehmende Verhältniß von Alkohol dem Weinstein das Wasser, wodurch dieser, da er in der geistigen Flüssigkeit unauflöslich ist, genöthiget wird, sich abzuscheiden. Hat die Weinsteinrinde eine gewisse Dicke erlangt, so wird sie von den Dauben des zerlegten Fasses losgeschlagen, und kommt in Gestalt flacher Scherben, ähnlich einer schwach gebrannten Töpferwaare unter dem Namen roher Weinstein in den Handel, oft nimmt man aber auch an demselben eine deutliche Krystallisation wahr; die Krystalle haben dann die Gestalt eines sehr kurzen 4seitigen Prisma, welches an beiden Enden schief abgestumpft ist. Mit dem Weinstein scheiden sich aber zu gleicher Zeit aus dem Traubensaft noch einige andere Stoffe ab, wie z. B. weinsteinsaurer Kalk, Hefen, Farbstoff ꝛc., die denselben mehr oder weniger verunreinigen. Nach Verschiedenheit der Weine ist sowohl die Menge, als die Reinheit des Weinsteins verschieden. Der rohe Weinstein aus dem an den Ufern der Rhone gezogenen Trauben ist körnig, schwer und enthält wenig Extraktivstoff; der sich aus den ungarischen Weinen absetzende hat eine dünne Schicht, während der aus andern Gegenden kommende Weinstein weniger Festigkeit besitzt, mehr Extractivstoff enthält und sich daher weniger gut raffiniren läßt. Nach der Farbe des Weins ist auch der rohe Weinstein in der Farbe verschieden. Rother Wein setzt einen Weinstein ab, welcher stärker gefärbt ist, als weißer. Daher der Unterschied zwischen rothem und weißem Weinstein. Dem rohen Weinstein ist bisweilen Sand, Thon und dergl. beigemengt; diese Stoffe bleiben bei der Auflösung des Weinsteins in kohlensaurer Kalilösung zurück. Eine von Koch beobachtete Verfälschung mit Krystallen von schwefelsaurem Kali läßt sich bei genauer Besichtigung erkennen; beim Glühen eines solchen Weinsteins mit Zusatz von Kohle entsteht kalische Schwefelleber und verdünnte Schwefelsäure, entwickelt aus dem geglühten Rückstand Schwefelwasserstoffgas. Der rohe Weinstein verbrennt in einem glühenden eisernen Tiegel unter Verbreitung eines säuerlichen Geruchs, mit Hinterlassung einer kalihaltigen Kohle, der auch ein wenig Cyankalium, von der Hefe herstammend, beigemischt ist. Bei der trocknen Destillation liefert der rothe Weinstein nach Rose (Journ. für Ch. u. Ph. 3. B. S. 611) eine höchst widrig riechende und bitter schmeckende Flüssigkeit nebst einem stinkenden brenzlichen Öl.

Aus dem rohen Weinstein wird durch Hinwegschaffung der ihn verunreinigenden Substanzen der gereinigte Weinstein, die Weinsteinkrystalle, dargestellt, welche Arbeit das Raffiniren des Weinsteins genannt wird. Das Verfahren dabei beschreibt Scholz (Lehrbuch der Chemie 2ter B. S. 272) folgendermaßen: In einem kupfernen verzinnten Kessel werden 8—10 Eimer Wasser siedend gemacht, dann 75 bis 90 Pfund fein gepulverter roher Weinstein eingetragen, eine halbe Stunde hindurch gesotten; dann wird die siedend heiße Flüssigkeit in einem Bottich filtrirt und 24 bis 30 Stunden dem ruhigen Erkalten überlassen. Am Boden des Bottichs finden sich unreinere, an den Wänden reinere Weinsteinkrystalle. Beide werden nach abgegossener Mutterlauge abgesondert, in reinem siedendem Wasser aufgelöst, einige Zeit

hindurch im Sieden erhalten (damit der Extractivstoff durch höhere Oxydation unauflöslich werde), und das beschriebene Verfahren noch einmal wiederholt. Ist der nun krystallisirte Weinstein noch nicht weiß, so löst man ihn wieder in Wasser auf, setzt aber diesmal 1 Pfund eines weißen, magern Thons zu, welcher durch seinen Kalkgehalt den sauren weinsteins. Kalk neutralisirt und dadurch im Wasser unauflöslich macht, durch seinen Alaunerdegehalt aber die färbenden Theile anzieht und sie auf dem Filtrum zurückhält. Die weißen Weinsteinkrystalle werden noch schöner, wenn sie auf Leinwand ausgebreitet einige Tage hindurch dem direkten Sonnenlichte und der freien Luft ausgesetzt werden. Beim Abdampfen der Weinsteinlösung, desgleichen beim schnellen Abkühlen derselben entsteht auf der Oberfläche der Lauge eine ziemlich starke Salzhaut, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, die man früher für besonders reinen Weinstein hielt und ihn mit dem Namen Weinsteinrahm (Cremor tartari) bezeichnete; er ist aber blos in der Form von den Weinsteinkrystallen verschieden. Der gereinigte Weinstein enthält aber immer noch 5—14 PC. weinsteinsauren Kalk, der sich bei der Sättigung des Salzes mit Kali nicht ausscheidet; auch fand Köne (B. Rep. XLIII 0,410) im Weinstein einen Gehalt von äpfels. Kalk.

Das gereinigte Salz bildet im krystallisirten Zustande kleine vierseitige Prismen, theils auch eine zusammenhängende Salzrinde, ist hart, luftbeständig, und stellt im fein zerriebenen Zustande ein weißes Pulver dar, das sich auf der Zunge sandig anfühlen läßt. Es hat einen kühlenden, schwach säuerlichen Geschmack, röthet Lakmus, und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 180, in der Kochhitze 14 Theile Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es unauflöslich. Die wäßrige Auflösung schimmelt mit der Zeit, sich in Schleim, Kohlensäure und eine färbende ölartige Substanz zerlegend. Der gereinigte Weinstein verbrennt im Glühfeuer gleich dem rohen Weinstein unter Erzeugung ähnlicher Produkte. Die schwärzliche kohlige Materie, die er hierbei zurückläßt, ist schwer einzuäschern; ausgelaugt liefert sie fast den 4. Theil des Gewichts vom Weinstein reines kohlensaures Kali, ohne Beimengung von Cyankalium. Bei der trocknen Destillation liefert er eine besondere brenzliche Säure (S. Acid. pyr. tart.), so wie die übrigen beim rohen Weinstein erwähnten Stoffe. Er ist sehr geneigt, mit andern Basen Doppelsalze darzustellen, von welchen Verbindungen mehrere als Arzneimittel gebräuchlich sind. Mit Salpeter verpufft der Weinstein lebhaft; 2 Theile Weinstein und 1 Theil Salpeter geben den sogenannten schwarzen Fluß, gleiche Theile von beiden Salzen den weißen (S. oben bei Kali nitric.). Das reine saure weinsteinsaure Kali (Weinstein) besteht aus 2 At. Weinsteinsäure, 1 At. Kali, 1 At. Wasser und enthält in 100 Theilen Kali 24,968; Weinsteinsäure 20,286; Wasser 4,758. Das Wasser kann durch Wärme ohne Zerstörung des Salzes nicht ausgetrieben werden. Zum medizinischen Gebrauch sind die Weinsteinkrystalle von den ihnen mechanisch anhängenden Unreinigkeiten zu befreien und in ein ganz feines Pulver zu bringen.

Der Weinstein ist noch besonders auf metallische Verunreinigungen zu prüfen, die leicht durch die bei seiner Reinigung gebrauchten metallenen Gefäße herbeigeführt werden können. Eine grünlich blaue Farbe der Krystalle deutet schon auf Kupferoxyd hin, so wie eine gelbliche Schattirung Eisengehalt vermuthen läßt. Beim Übergießen der Krystalle mit wässeriger Hydrothionsäure dürfen sie die weiße Farbe nicht verändern und in kochendem Wasser aufgelöst von Blutlauge nicht braunroth (Kupfer) oder blau (Eisen) gefärbt werden. Die Verfälschung des Weinsteins mit schwefels. Kali (tart. vitriolat.), die, wie ein erfahrner Materialist aus der Rheingegend in der pharmaz. Zeit. (1828. Nr. 3 und 5) erzählt, in gewissen Materialhandlungen die Hälfte des Gewichts des Weinsteins betragen soll, gibt sich als solches dadurch zu erkennen, daß die wässerige Auflösung des so verfälschten Weinsteins mit Chlorbariumlösung einen in Salz- oder Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag hervorbringt. Die grobe Verfälschung des Weinsteins mit Quarzstückchen ist leicht durch Behandeln mit hinreichend kochendem Wasser zu erkennen, wo der Quarz ungelöst bleibt. Der Gehalt des Weinsteins an weinsteinsaurem Kalk ist nicht als eine Verunreinigung desselben anzusehen, da er sich in jedem krystallisirten Weinstein findet; dieß ist ebenfalls mit der wenigen weinsteinsauren Alaunerde der Fall, die den Weinstein begleitet und bei dem Raffiniren des letztern mit Thon hinzugetreten ist.

Kali tartaricum. Tartras kalicus. Tartarus tartarisatus. Tartarus solubilis. Weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein, auflöslicher Weinstein.

Das neutrale weinsteinsaure Kali wird als Nebenprodukt bei der Bereitung der Weinsteinsäure erhalten; es befindet sich in der Flüssigkeit aufgelöst, die bei der Sättigung des Weinsteins mit Kreide über der ausgeschiedenen weinsteinsauren Kalkerde steht und zur Darstellung des Salzes, indem man sie zur Trockne bringt, benutzt werden kann. Direkt entsteht es bei der Sättigung des Weinsteins mit kohlensaurem Kali. Zur Bereitung desselben wird eine beliebige Menge kohlensaures Kali in einem zinnernen Kessel in der 8 bis 10fachen Menge Wasser kochend aufgelöst und unter beständigem Umrühren derselben mit einem hölzernen Spatel löffelweise fein gepulverte Weinsteinkrystalle zugesetzt, so lange als noch ein Aufbrausen entsteht, und bis die Flüssigkeit völlig neutral ist, folglich Curcumäpapier keine Farbenveränderung mehr von ihr erfährt. Röthet die Salzlauge jedoch nach beendigtem Aufbrausen Lakmuspapier, so ist zu viel Weinstein hinzugesetzt worden, in welchem Fall der Flüssigkeit bis zur völligen Neutralisation noch eine Auflösung des kohlensauren Kali in kleinen Antheilen zugesetzt werden muß. Auf 1 Theil trocknes kohlensaures Kali kann man 2¼ Theile Weinstein rechnen. Die Sättigung des kohlensauren Kalis ist aber in einem geräumigen Gefäße vor-

zunehmen, damit nicht durch die entweichende Kohlensäure ein Übersteigen der Flüssigkeit herbeigeführt werde. Während derselben sondern sich einige fremde Substanzen, als weinsteinsaure Kalkerde, weinsteins. Alaunerde (diese als ein schmutziger Schlamm), Kieselerde aus dem kohlens. Kali herstammend, so wie auch etwa vorhandene schwerauflösliche schwefelsaure Salze, ab, welche Niederschläge dem selbst heißen Filtriren hinderlich sind. Man verdunste daher die neutrale Salzlauge, ohne dieselbe vorher zu filtriren, anfangs in einem zinnernen Kessel, zuletzt aber in einer Porcellanschale, bei gelinder Wärme und unter fleißigem Umrühren bis zur Trockne. Das trockne Salz löse man nun wieder in der 10fachen Menge kalten destillirten W. auf, lasse die trübe Auflösung einige Tage oder so lange ruhig stehen, bis sie sich völlig geklärt hat, seihe sie hierauf durch ein mit Wasser genäßtes Filter von Druckpapier und dampfe das klare Filtrat in einem zinnernen Kessel, wenn es aber dicklich zu werden anfängt, vollends in einer Porcellanschale zuletzt unter fleißigem Umrühren und Zerdrücken der sich zusammenballenden Masse bis zur staubigen Trockne ab. Das gänzliche Austrocknen des Salzes darf deshalb nicht in dem zinnernen Kessel geschehen, weil derselbe leicht schmelzen kann, auch das Salz durch das Anhängen an den Kessel, wenn nicht das Feuer sehr gelinde ist, leichter eine schmutzige Farbe annimmt, als es beim Verdampfen in einer Porcellanschale der Fall ist. Besser ist es überhaupt, das Salz über freiem Feuer nicht zur völligen Trockne zu bringen, sondern dasselbe, wenn es noch feucht ist, doch aber schon eine bröckelnde Salzmasse darstellt, herauszunehmen, und auf mit Papier belegten Sieben in Zoll hohen Lagen an einem mäßig warmen Orte vollends auszutrocknen, dann in einem erwärmten Mörser schnell zu pulvern und in verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. In diesem Processe verbindet sich das Kali mit der freien Säure des Weinsteins, welcher dadurch neutralisirt wird, während die mit dem erstern verbunden gewesene Kohlensäure gasförmig entweicht. Der weinsteinsaure Kalk bleibt aber zum Theil mit dem weinsteinsauren Kali zu einer Doppelverbindung aufgelöst, die jedoch getrennt wird, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und das Salz in 10 Theilen kaltem Wasser auflöst. Bei dieser niedern Temperatur und der großen Menge Wassers wird die Auflösungskraft des weinsteinsauren Kalis auf den weinsteinsauren Kalk so geschwächt, daß das ohnehin nur durch schwache Kraft zusammenhängende Doppelsalz aus weinsteinsaurem Kalk und weinsteinsaurem Kali in seine Bestandtheile zerfällt, so daß der weinsteinsaure Kalk als für sich im Wasser unauflöslich, sich allmählig ausscheidet. Wenn aber nach Hornemann (Berliner Jahrb. XXIV. S. 81) neutrales weinsteinsaures Kali in seinem gleichen Gewicht Wassers aufgelöst, und diese Auflösung mit weinsteinsaurer Kalkerde gekocht wird, so löst sich von dieser gegen 6—27 Procent auf, welche Auflösung klar und flüssig bleibt, auch selbst in der Kälte sich nicht verändert, noch etwas ausscheiden läßt.

Das neutrale weinsteinsaure Kali stellt ein vollkommen weißes Salzpulver dar, das zwar an der Luft etwas feucht wird, aber nicht zerfließt, einen etwas scharfen und salzigen Geschmack besitzt, sich in 2½ bis 3 Theilen kalten

und fast in allen Verhältnissen kochenden Wassers auflöst, vom kochenden Alkohol aber nur in geringer Menge aufgelöst wird. Das weinsteinsaure Kali schießt auch in großen durchsichtigen Krystallen an, wenn die zur Syrupsdicke verdampfte Auflösung desselben an einem mäßig warmen Ort ruhig stehen bleibt, vorzüglich leicht dann, wenn der Lauge etwas freies Kali zugesetzt wird. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, werden aber an der Luft etwas feucht. Die wässerige Auflösung des Salzes ist der freiwilligen Zersetzung unterworfen. Geglüht hinterläßt es nach Zerstörung seiner Säure ein kohlenhaltiges kohlensaures Kali. Die merkwürdigste Eigenschaft desselben ist die, daß es im aufgelösten Zustande fast durch jede, auch die schwächste Säure, zersetzt wird, ja sogar durch einige Mittelsalze. Die Säuren entziehen dem weinsteinsauren Kali denjenigen Antheil Kali, der die freie Säure im Weinstein sättigte, so daß dieser wiederhergestellt wird und sich in klein krystallinischer Gestalt ausscheidet. Dieß ist auch der Fall mit den Lösungen mehrerer Salze, z. B. der Ammoniak- und Natrumsalze, des Bittersalzes, salpeters. Bleies ꝛc. und wodurch aus 2 gemischten Salzen 3, bisweilen auch 4 entstehen. Die Säuren dieser Salze, sich ebenfalls mit jenem Antheil Kali verbindend, scheiden den Weinstein aus; da aber auch zugleich die Basis, womit sie zuvor vereinigt sind, insofern es eine Erde oder ein Metalloxyd war, mit abgeschieden werden, wobei sich jedoch, weil die überschüssige Säure der letztern zum Theil sich wieder mit ersterer verbindet, von neuem etwas neutrales weinsteinsaures Kali bildet.

Hat das weinsteinsaure Kali die gehörige Güte, so ist es von weißer Farbe, leicht und ohne Trübung oder Hinterlassung eines Rückstandes in der erforderlichen Menge Wassers auflöslich und zeigt sich völlig neutral. Ein nicht auf die vorgeschriebene Weise durch nochmaliges Auflösen im kalten Wasser gereinigtes Salz enthält stets weinsteinsauren Kalk, auch wohl aus der Pottasche hinzugekommene schwerlösliche schwefelsaure Salze; es gibt dann eine trübe milchige Auflösung. In der mit Salpetersäure versetzten und von dem niedergefallenen Weinstein befreiten Auflösung des Salzes dürfen Silbersolution und salzsaure Barytlösung keine Niederschläge hervorbringen, wenn es frei von schwefel- und salzsauren Salzen ist; geringe Trübungen schaden jedoch der medizinischen Anwendung nichts. Da der Weinstein zuweilen mit Kupfer- und Eisenoxyd verunreinigt vorkommt, so gehen diese Verunreinigungen dann auch in das neutrale Salz mit über, das außerdem auch noch von dem bei seiner Bereitung angewandten zinnernen Gefäße Zinnoxyd aufgelöst haben kann. Diese metallischen Beimischungen werden durch Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeisencyanür angezeigt, welche Reagentien die entsprechenden gefärbten Niederschläge in der Auflösung eines solchen verunreinigten Salzes erzeugen, unter welchen der mit dem Zinn entstandene durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium wieder aufgelöst wird.

Tartarus natronatus. Tartras kalico-natricus. Sal polychrestum Seignette. Weinsteinsaures Natrum-Kali. Polychrestsalz. Seignettsalz. Natrumweinstein.

Der Erfinder dieses Salzes war ein Apotheker, Namens Seignette zu Rochelle, von dem es auch die Benennung Seignettsalz erhalten hat. Es gibt zu seiner Darstellung mehrere Verfahrungsarten: Man löse eine beliebige Menge krystallisirtes kohlensaures Natrum in einem zinnernen Kessel in dem 6—8fachen Gewicht kochenden Wassers auf und trage so lange gepulverten gereinigten Weinstein unter fortwährendem Umrühren hinein, bis die letzte hinzugesetzte Portion kein Aufbrausen mehr bewirkt. Damit das Aufbrausen nicht zu heftig werde und ein Übersteigen der Lauge herbeiführe, muß der Weinstein nur in kleinen Antheilen eingetragen werden, und es ist erst dann eine neue Portion davon zuzusetzen, wenn die vorhergehende völlig aufgelöst worden ist. Gewöhnlich werden auf 1 Theil kohlensaures Natrum 1½ Th. Weinstein verbraucht. Der neutralen Lauge ist dann noch auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen kohlens. Natrums ½ Unze desselben zuzusetzen, worauf man die Flüssigkeit in einem steinernen Topf 12—24 Stunden lang zur Absonderung des sich ausscheidenden weinsteinsauren Kalks an einem kalten Ort stehen läßt. Nachdem sich der letztere abgelagert hat, wird die helle Lauge abgegossen, der trübe Rest aber durch Fließpapier geseiht und dann sämmtliche Flüssigkeit so weit abgedampft (oder auch der freiwilligen Verdunstung überlassen), bis ein Tropfen derselben, auf ein kaltes Blech gebracht, zu kleinen Krystallen erstarrt. Aus der so weit verdunsteten und in eine Schale ausgegossenen Lauge scheidet sich dann bei niederer Temperatur das Salz in Krystallen aus. Die von diesen abgegossene Lauge liefert bei neuem Verdampfen und Abkühlen mehr krystallisirtes Salz, vorzüglich dann, wenn man noch etwas kohlensaures Natrum in der Lauge auflöst. Fallen die letzten Anschüsse des Salzes gelblich aus, oder ist die Lauge stark gefärbt, so sind die Krystalle wieder in Wasser aufzulösen und so, wie die gefärbte Lauge, mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver bis zur Entfärbung zu kochen, wo dann beim Verdunsten und Abkühlen der Flüssigkeit weiße Krystalle anschießen werden. Sind die Krystalle durch weinsteinsaure Kalkerde getrübt oder nicht gehörig durchscheinend, so müssen sie umkrystallisirt werden.

Die Entstehung des Seignettsalzes beruht darauf, daß die freie Säure des Weinsteins sich mit dem Natrum, unter Ausscheidung der Kohlensäure, zu weinsteinsaurem Natrum verbindet, und dieses nun mit dem neutralen weinsteins. Kali sich zu einem Doppelsalz vereinigt. Der Zusatz von kohlensaurem Natrum zur neutralen Lauge ist zwar nicht durchaus erforderlich, hat aber den Nutzen, nicht allein die Bildung großer und schöner Krystalle zu begünstigen, sondern auch die Ausscheidung des weinsteinsauren Kalks zu befördern. Nach Völter (Würtemb. Correspondenzb. 1834. S. 8) befördert das

kohlens. Natrum nur dann die Krystallisation des Seignettsalzes, wenn es in der Flüssigkeit als doppelt kohlens. Natr. enthalten ist. Dieß findet nun von selbst statt, wenn nicht bei der Sättigung durch starkes Kochen alle Kohlens. ausgetrieben wurde, in welchem Fall man dann durch hineingeleitete Kohlens. abhelfen müßte. Beim Abdampfen dieser Salzauflösung entsteht keine Salzhaut, indem das Seignettsalz nur durch Abkühlen krystallisirt. Wird die Lauge zu weit oder auch nur schnell abgedampft, so entstehen nur kleine krümmliche Krystalle. Am schönsten werden sie überhaupt durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit.

Durch doppelte Wahlverwandtschaft läßt sich Seignettsalz bereiten, wenn man 6 Th. Weinstein mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali sättigt, dann in der neutralen Flüssigkeit 5 Theile krystallisirtes Glaubersalz auflöst und hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation befördert. Es wird wegen der geringen Wassermenge gleich anfangs schwefelsaures Kali niederfallen, das übrige aber während des Erkaltens krystallisiren; von diesem getrennt, gibt dann die in die Kälte gestellte Lauge Krystalle vom Seignettsalz. Das letztere Salz wird rein und ohne eingemengtes schwefelsaures Kali erhalten, wenn nur die Lauge so lange stehen bleibt, bis an dem letzten Anschuß des schwefelsauren Kalis schon Spuren der Seignettsalzkrystallisation bemerkbar sind, worauf sie sogleich in ein anderes Gefäß gegossen werden muß. Ist jedoch das Seignettsalz mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, so ist es durch nochmaliges Umkrystallisiren davon zu trennen. Kommen neutrales weinsteinsaures Kali und Glaubersalz im aufgelösten Zustande zusammen, so entzieht die Schwefelsäure des letztern Salzes der Weinsteinsäure nur so viel Kali, daß das weinsteinsaure Kali wieder in Weinstein verwandelt wird; das aus dem Glaubersalz frei gewordene Natrum verbindet sich nun mit der freien Säure des Weinsteins zu weinsteinsaurem Natrum, das, mit dem jetzt wieder in neutrales weinsteinsaures Kali umgeänderten Weinstein in chemische Verbindung tretend, als Seignettsalz krystallisirt. Ebenfalls durch eine ähnliche Zersetzung entsteht letzteres Salz, wenn in einer durch Sättigung von 2 Pfund Weinstein mit kohlens. Kali entstandenen Auflösung von neutralem weinsteinsaurem Kali 5 Unzen 2 Drachmen Kochsalz aufgelöst werden, nur erfolgt hier die Trennung des mitgebildeten Digestivsalzes von dem Seignettsalz weit schwieriger, da beide Salze leicht im Wasser auflöslich sind. Eine andere von Baur (Buch. Repert. B. XXV. S. 438) angegebene Methode zur Bereitung des Seignettsalzes, darin bestehend, daß man das schwefelsaure Natrum durch Kohle in der Glühhitze erst in Schwefelnatrium verwandelt, dann dessen kochende Auflösung durch Weinstein zersetzt, liefert, wie Glaser (Buch. Rep. XXIX. S. 172) gezeigt hat, weder ein reines noch wohlfeileres Produkt, als die vorbeschriebenen Methoden, und verdient auch schon wegen seiner Umständlichkeit keine Beachtung.

Die Rückstände von der Krystallisation des Seignettsalzes, es mag bereitet seyn, wie es wolle, haben eine sehr braune Farbe und bestehen größtentheils aus neutralem weinsteinsaurem Kali. Sie lassen sich, wenn alles

Digestivsalz oder aller vitriolisirter Weinstein, welche Salze sie bei Befolgung der beiden letztern Methoden enthalten können, ausgeschieden worden sind, auf dieses Salz benützen, wenn man sie mit Wasser verdünnt, durch Kohlenpulver entfärbt, dann filtrirt und die Auflösung zur Trockne verdampft. Auch läßt sich diese geklärte Auflösung auf Weinsteinsäure verwenden, wenn daraus durch Chlorcalciumlösung (salzs. Kalk) alle Weinsteins. an Kalkerde gebunden ausgefällt, und der so erhaltene weinsteinsaure Kalk mit Schwefelsäure zerlegt wird.

Das Seignettsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten in Gruppen von 6, 8—10seitigen Säulen, die einen dem Alaun ähnlichen glänzenden Bruch zeigen, an der Luft auf der Oberfläche partiell verwittern und in der Wärme leicht in ihrem Krystallwasser schmelzen. Es schmeckt salzig-kühlend, etwas bitter und löst sich in 2½ Theilen kaltem und in weit weniger warmem Wasser auf. In starker Hitze wird es zerstört, ein Gemenge aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natrum mit Kohle zurücklassend. Es besteht nach Vauquelin im krystallisirten Zustande aus 1 At. weinsteinsaurem Kali, 1 At. weinsteinsaurem Natrum und 10 At. Wasser. Fischer wollte durch Versuche gefunden haben (Kastners Archiv für die gesammte Naturlehre. 3. B. S. 404), daß die gewöhnliche Annahme, die Auflösung des Seignettsalzes verhalte sich gegen Säuren und Platinauflösung gleich der Auflösung des einfach weinsteinsauren Kalis, unrichtig sei, und daß die Seignettsalzauflösung weder durch eine Säure noch durch die Platinlösung zersetzt werde. Von Weidemann, Buchner und Kaiser (Repert. d. Ph. B. XXII. S. 257) wurde aber gezeigt, daß das Kali im Seignettsalz sowohl durch Platinauflösung, als auch durch Weinsteinsäure oder irgend eine Mineralsäure gefunden und erkannt werden könne, und daß Fischer wahrscheinlich zu sehr verdünnte Auflösungen angewendet und die Proben nicht lange genug beobachtet habe. Soll aber in der Seignettsalzauflösung durch eine Säure wiederhergestellter Weinstein ausgefällt werden, so muß man das Reagenz mit der erforderlichen Behutsamkeit und in gehöriger Menge zusetzen; denn geschieht der Zusatz einer Säure nicht mit der gehörigen Vorsicht, so erfolgt leicht gar kein Niederschlag, weil in dem Momente des Entstehens derselbe schon wieder aufgelöst wird. Seignettsalzauflösung in ein Kalksalz getröpfelt gibt einen weißen Präcipitat, der sich nach jedem neu zugesetzten Tropfen wieder auflöst, bis zu einem gewissen Punkt, worauf allmählig sich vermehrende Trübung einstellt und ein Niederschlag sich ablagert. Ist die Seignettsalzauflösung 30fach verdünnt, so erfolgt erst nach einiger Zeit ein krystallinischer Salzniederschlag. Kalksalz in Seignettsalzlösung getröpfelt, erzeugt einen Präcipitat, der sogleich erscheint, nachdem sich der erste Tropfen des zugesetzten Kalksalzes aufgelöst hat. In der verdünnten Auflösung entsteht diese Erscheinung nicht, und erst nach 12 Stunden setzen sich kleine Krystalle ab, aber nur in geringer Menge. Seignettsalzlösung in Barytwasser getröpfelt bringt einen weißen, flockigen, weniger zusammenhängenden Präcipitat hervor, der sich wieder auflöst oder wenigstens durch Zusatz von Salzauflösung wieder

aufgelöst werden kann. In einem Überschuße von Barytsalz erfolgt aber die Auflösung nur unvollständig. Barytsalz in Seignettsalz gebracht führt dieselbe Erscheinung mit sich, wie eben angegeben worden. Das Entstehen und Wiederauflösen des Präcipitats erfolgt aber sehr schnell, und der bleibende Niederschlag kann wieder in überschüssiger Seignettsalzlösung aufgelöst werden, nicht aber in überschüssigem Barytsalz. Diese Niederschläge sind nicht einfache Verbindungen der Weinsteins. mit der Erde, sondern wahre Doppelverbindungen. Bei der Mischung des Seignettsalzes mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum oder auch umgekehrt geht demnach ein Austausch der Bestandtheile vor sich, wobei das Chlor sich mit dem Kalium zu Chlorkalium, der Sauerstoff des letztern aber mit dem Baryum oder Calcium verbindet und somit weinsteinsaurer Natrumkalk oder weinsteinsaurer Natrumbaryt entsteht.

Das reine Seignettsalz muß die oben angegebene Beschaffenheit haben, neutral und leichtlöslich in Wasser seyn. Demselben beigemengte schwefelsaure Salze, Chloride, sowie metallische Verunreinigungen, sind nach dem beim neutralen weinsteinsauren Kali angegebenen Verfahren zu erkennen.

Tartaras ammoniacus. Tartras kalico ammoniacus. Tartarus solubilis ammoniacalis. Ammoniakweinstein. Weinsteinsaures Ammoniak-Kali. Auflöslicher Weinstein.

Weinsteinsaures Ammoniak und neutrales weinsteinsaures Kali verbinden sich mit einander zu einem krystallinischen Doppelsalz, das unter obigen Namen als Arzneimittel aufgenommen worden ist. Es wird durch Sättigung des Weinsteins mit kohlensaurem Ammoniak oder Ätzammoniak bereitet. Zu diesem Zweck bringe man fein gepulverten Weinstein mit dem 3fachen seines Gewichts Wasser in einem zinnernen Kessel fast bis zum Sieden und setze dann unter fleißigem Umrühren so lange gepulvertes kohlensaures Ammoniak hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und die Flüssigkeit einen ammoniakalischen Geruch angenommen hat. Die Lauge bleibt nun in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang an einem kalten Ort stehen, damit die im Weinstein befindliche weinsteinsaure Kalkerde sich ablagere. Ist dies geschehen, so gieße man die helle Flüssigkeit ab, filtrire den trüben Rest durch Fließpapier, lasse das Filtrat in einer unbedeckten flachen Schale bei gelinder Wärme noch etwas verdunsten und stelle es dann mehrere Tage an eine kühle Stelle, damit der Ammoniakweinstein krystallisire. Die von den Krystallen abgegossene Lauge ist dann mit einem Zusatze von Ammoniak bis zur Hälfte oder bis zum Erscheinen eines Salzhäutchens bei gelindem Feuer abzudunsten, der sich dabei ausscheidende Weinstein durch etwas zugesetzte Auflösung von kohlens. Ammoniak wieder in die Auflösung zu bringen und nun die Flüssigkeit aufs neue der Krystallisation zu überlassen. Dies Verfahren kann noch so oft unter jedes-

maligem Zusatz von etwas Ammoniak wiederholt werden, als noch Krystalle erscheinen. Sämmtliche Krystalle sind zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur möglichst schnell zu trocknen und in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufzubewahren. Gempt und Duflos (Brandes Archiv XIII. S. 162 XI. S. 370) empfehlen, in eine Flasche, welche Ätzammoniak enthält, so lange gepulverten Weinstein einzutragen, als derselbe noch bei anhaltendem Schütteln aufgelöst wird, wobei man aber das Ammoniak etwas vorwalten läßt, dann die vom Bodensatz gesonderte klare Flüssigkeit in eine flache Schale auszugießen und 24 Stunden der Krystallisation an einem kühlen Ort zu überlassen. Besonders schöne Krystalle werden erhalten, wenn die auf diese Weise mit Ätzammoniak dargestellte neutrale Lauge des Ammoniakweinsteins, wie beim schwefels. Kupfer-Ammoniak angegeben worden, mit Alkohol von 85 PC. übergossen wird und längere Zeit ruhig stehen bleibt. Wird das Salz nicht durch Krystallisation, sondern durch Verdunsten der Lauge zur Trockne dargestellt, so verflüchtigt sich während des Abrauchens immer ein Theil Ammoniak, und es ist dann mit freiem Weinstein vermengt. Rötscher (Brand. Archiv XIV. S. 136) bereitet den Ammoniak-Weinstein auf die Weise, daß er eine Auflösung von 2 Unzen Weinsteinsäure in 8 Unzen dest. Wasser mit kohlens. Ammoniak neutralisirt, dann in dieser Salzlauge noch 6 Unzen Kali tartaricum auflöst, filtrirt und zur Trockne bringt. Das rückständige Salz löst sich vollkommen in Wasser auf, ohne Weinstein abzusetzen. Beim Sättigen des Weinsteins mit Ammoniak verbindet sich die freie Säure des ersteren Salzes mit dem Ammoniak zu weinsteinsaurem Ammoniak, wobei die Kohlensäure, hat man kohlens. Ammoniak zur Sättigung genommen, entweicht; beide Salze, das Ammoniaksalz und das aus dem Weinstein hergestellte neutrale weinsteinsaure Kali, bilden nun, mit einander in chemische Verbindung tretend, den Ammoniak-Weinstein. Dieses Salz, welches eine Doppelverbindung aus gleichen Atomen weinsteinsauren Kalis und weinsteinsauren Ammoniaks oder aus 57,57 des erstern zu 42,43 des letztern darstellt, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen 4seitigen Säulen mit 2 schmalen und 2 breiten Längenflächen. Durch Berührung mit der Luft wird den anfangs vollkommen durchsichtigen Krystallen nach und nach Ammoniak entzogen, so daß sie nach einiger Zeit trübe (milchig) werden. — Der Ammoniak-Weinstein hat einen stechendsalzigen, dabei etwas bittern Geschmack, löst sich in 2 Theilen kalten und in der Hälfte seines Gewichts siedenden Wassers auf. Die Auflösung schimmelt an der Luft, gibt, bis zum Sieden erhitzt, Ammoniak aus und reagirt dann sauer. Fast alle Säuren sondern aus der Auflösung dieses Salzes Weinstein aus und fixe Alkalien entwickeln aus ihm Ammoniak. In der Hitze wird das Salz zerstört, das Ammoniak verflüchtigt sich, die Weinsteinsäure aber verbrennt und das Kali des weinsteinsauren Kalis bleibt allein mit Kohlensäure verbunden, so wie mit etwas Kohle vermengt, zurück. Der Name Tartarus solubilis kommt eigentlich nur dem jetzt abgehandelten Salze zu; man begreift in den Apotheken unter diesem Namen auch das Kali tartaricum, und nicht selten wird dieses dafür substituirt, obgleich beide Salze von verschiede-

ner Wirkung seyn mögen. Bei Beurtheilung der Güte dieses Präparats ist vorzüglich darauf zu sehen, daß es die gehörige Neutralität besitzt, sich daher leicht in Wasser auflöst, dann durch die Prüfung mit den bei Kali tartaric. angegebenen Reagentien keine metallischen oder andere Verunreinigungen zeigt.

Tartarus boraxatus. Cremor tartari solubilis. Borax-Weinstein. Auflöslicher Weinsteinrahm.

Weinstein und Borax verbinden sich mit einander zu einem eigenthümlichen Salzgemisch (dem Borax-Weinstein), das man auf folgende Weise darstellt: In einem zinnernen Kessel löse man 1 Theil Borax in der 10fachen Menge kochenden Wassers auf und setze während des Aufwallens 3 Theile gepulverten Weinstein oder so viel hinzu, bis die letzte eingetragene Portion unaufgelöst liegen bleibt. Die erhaltene Auflösung ist nun bei nicht zu starker Hitze bis zur Consistenz eines dicken Syrups abzudampfen, dann, während sie noch heiß ist, mit 3 Th. dest. Wassers zu vermischen und in einem steinzeugnen Topf einige Tage lang an einem kühlen Ort stehen zu lassen, damit der in dem Weinstein enthaltene, durch die Verbindung des letztern mit dem Borax ausgeschiedene weinsteinsaure Kalk sich gehörig absetzen kann. Die Auflösung wird hierauf von dem Bodensatz abgegossen, das Trübe filtrirt und in einer Porcellanschale unter stetem Umrühren mit einem weißbuchenen Spatel bis zur Trockne gebracht. Es ist jedoch besser, die Flüssigkeit nicht bis zur gänzlichen Trockne abzudampfen, sondern nur so weit, bis eine kleine herausgenommene Quantität, die man auf einer kalten Steinplatte hat erkalten lassen, sich leicht brechen läßt und nicht mehr klebt; worauf man die gummiartig zähe Masse mit dem Spatel herausnimmt, selbige in dünne Lagen ausdehnt oder zu Stängelchen dreht, dann auf flache Teller ausbreitet, und im Sommer ein paar Stunden an der Sonne, im Winter aber auf einem mäßig warmen Stubenofen auf in Spahnsieben gelegtem Papier völlig austrocknet. Das trockne Salz wird nun entweder in dieser Form, oder, nachdem es vorher in einem etwas erwärmten steinernen Mörser zu Pulver gerieben worden ist, in einem wohlverschlossenen Glase an einem nicht allzu warmen Ort aufbewahrt.

Der Borarweinstein ist nicht krystallisirbar; in Stücken oder Stängelchen bildet er eine gelblichweiße durchscheinende gummiartige Masse, ist auf dem Bruche glasartig glänzend, besitzt aber, in Pulver gebracht, eine völlig weiße Farbe. Er fühlt sich klebrig an, hat einen auffallend sauren nicht unangenehmen Geschmack, reagirt auch auf die blauen Pflanzenfarben, wie eine Säure, fließt in feuchter Luft zusammen, dabei anfangs ein glasiges Ansehen erhaltend und wird endlich ganz flüssig. Ist der Borarweinstein vor dem Pulvern nicht auf das sorgfältigste ausgetrocknet worden, so backt er in den Gefäßen, in denen er aufbewahrt wird, zu einer so festen Masse zusammen, daß er, ohne daß man das Glas zerschlägt oder ihn wieder in Wasser auflöst, nicht herausgenommen werden kann. Noch schneller backt der blos in Stücke zerschla-

gene oder in Stängelchen gedrehte Borarweinstein zu einer gelblichen Masse zusammen, und sehr oft ist dieß auch mit dem mit größter Sorgfalt ausgetrockneten und gepulverten Salz der Fall. Diese fatale Eigenschaft verliert aber der Borarweinstein, wenn er wieder in kaltem destillirtem Wasser aufgelöst und in die feste Form zurückgebracht wird. Seine Bestandtheile sind 20,749 Kali, 61,248 Weinsteinsäure, 10,109 Borarsäure, 4,119 Natrum, 3,776 Wasser; es geht demnach nicht die ganze Menge des im Borax enthaltenen Wassers, welches in 1 Th. krystallisirten Borax 0,47 beträgt, in den Borarweinstein über. Dulk (Preuß. Pharm. 3te Ausg. 1834. S. 825) sieht ihn als aus 3 At. Weinstein und 1 At. Borax zusammengesetzt an. Indessen äußert derselbe am angeführten Orte, daß, da die starken Säuren (Schwefel, Salpeter und Salzs.), indem sie das borars. Natrum zersetzen, Borars. und Weinstein ausfällen müßten, was nicht geschieht, man mit mehr Grund annehmen könne, daß das Natrum aus dem Borax sich mit 1 At. Weinsteinsäure zu weinsteinsaurem Natrum verbinde, wogegen die Borarsäure mit den beiden andern Atomen Weinsteinsäure eine wirklich chemische salzartige Verbindung eingehe, in welcher die Borarsäure die Rolle einer Base gegen die Weinsteinsäure übernommen, und daß endlich das Wasser von dem ganzen 3fachen Salze mit chemischer Kraft zurückgehalten werde, so daß es ihm durch Wärme allein nicht entzogen werden kann. Der Borarweinstein ist in gleichen Theilen kalten und der Hälfte heißen Wassers löslich, auch in schwachem Alkohol löst er sich in geringer Menge auf, doch mit Veränderung seiner Mischung.

Die wässerige Auflösung schimmelt leicht, und die koncentrirte setzt in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weißgrauen Niederschlags ab, welcher von Buchholz für saures weinsteinsaures Natrum, von Vogel für weinsteinsaure Kalkerde angesehen wurde. Martius (Kastn. Archiv 1830. 1. S. 361) fand ihn aus Weinstein und weinsteinsaurer Kalkerde zusammengesetzt. In die Mischung des Borarweinsteins geht aber die weinsteinsaure Kalkerde nicht ein; die letztere ist daher nur dann in dem Niederschlag enthalten, wenn der Borarweinstein nicht durch nochmaliges Auflösen in Wasser gereinigt worden ist. Eine chemisch reine Borarweinsteinlösung gibt überhaupt keinen bedeutenden Niederschlag, und Geiger (Handbuch der Pharmacie 1. B. S. 693) fand sogar, daß in einer 10 Monat alten Auflösung dieses Salzes sich zwar auf der Oberfläche Schimmel angesetzt, aber keine Spur von Niederschlag gebildet hatte.

In Frankreich wird der Weinsteinborax durch Auflösen eines Gemenges von 1 Theil Borarsäure und 4 Theilen Weinstein in Wasser und Abdunsten der Lauge zur Trockne bereitet. Dieses Salz ist nicht so zerfließlich an der Luft, aber noch leichter auflöslich in Wasser, als das nach obiger Vorschrift mit Borax bereitete Salz. Die Borarsäure spielt in dieser Verbindung die Rolle der Base, die sich mit der freien Weinsteinsäure zu einem leicht auflöslichen Salz verbindet, das nun, mit dem neutralen weinsteinsauren Kali in chemische Verbindung tretend, jenes Doppelsalz darstellt.

Der Borarweinstein kann mit Metalloxyden, mit Weinstein und weinsteinsaurer Kalkerde verunreinigt vorkommen. Durch Schwefelwasserstoff, Cyaneisenkalium und Galläpfeltinktur werden in der Auflösung des Salzes metallische Verunreinigungen entdeckt; der Weinstein und die weinsteinsaure Kalkerde dagegen sondern sich bei der Auflösung des Salzes in 3 Theilen kaltem Wasser als zu Boden sinkende Niederschläge allmählig aus.

Tartarus ferruginosus. Tartras kaliko-ferricus. Tartarus chalybeatus. Tartras potassae et oxidi ferri. Eisenhaltiger Weinstein.

Der Weinstein löst vermöge seines zweiten Antheils Säure sowohl das metallische, als das oxydirte Eisen leicht auf; ersteres unter Zersetzung von Wasser, dessen Sauerstoff das Eisen oxydirt, während der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, gasförmig entweicht. Das gebildete weinsteinsaure Eisenoxyd verbindet sich hierauf mit dem neutralen weinsteinsauren Kali zu einem in Wasser leicht auflöslichen Doppelsalz, dem eisenhaltigen Weinstein, der unter zweierlei Gestalt in den Apotheken vorräthig gehalten wird, nemlich als reines Salz zum innerlichen Gebrauch, und dann als sogenannte Stahl-Kugeln, die aus minder reinen Materialien bereitet werden, eine schwarze Farbe besitzen, und nur als äußerliches Heilmittel Anwendung finden. Das reine Salz wird auf die Weise dargestellt, daß man das aus 1½ Unzen hinlänglich mit Wasser verdünntem Liquor ferri muriatic. (s. Chloretum ferr.) mittelst Ätzlauge gefällte und gehörig mit Wasser ausgewaschene Eisenoxyd mit 1 Unze gepulverten Weinsteinkrystallen in einer Porcellanschale mit 8 Unzen destill. Wasser bis zur Hälfte des letztern einkocht, dann das Gemenge bei verminderter Wärme vollends bis zur Dicke eines dünnen Extrakts verdampft, erkalten läßt und hierauf mit 3 Unzen dest. Wasser übergießt. Von dem sich jetzt ausscheidenden Kalk, der allmählig zu Boden fällt, wird die überstehende Flüssigkeit hell abgegossen und bei mäßiger Wärme gänzlich zur Trockne verdunstet. Der erhaltene Eisenweinstein, welcher eine grünlichbraune Salzmasse darstellt, ist, nachdem er in einem erwärmten Mörser zu Pulver zerrieben worden, in gut verstopften Gläsern aufzubewahren. Man kann auch nach Buchholz (Trommsd. Journ. 20. B. 1. St. S. 40) dieses Präparat auf die Weise darstellen, daß man ein Gemenge aus 4 Theilen gepulverter Weinsteinkrystalle und 1 Theil reiner Eisenfeile mit dest. Wasser zu einem dünnen Brei in einer Porcellanschale anrührt, die Masse unter öfterm Umrühren einer mäßigen Wärme aussetzt, ihr, wenn sie eine steife Consistenz angenommen hat, wieder heißes Wasser zusetzt, wie vorhin verfährt, und diese Behandlung so lange fortsetzt, bis keine Einwirkung der Stoffe auf einander mehr erfolgt. Wenn sich jetzt ein kleine Probe der Masse in 6 Th. heißem Wasser auflöst, ohne daß daraus ein weißes Pulver niederfällt, so ist nun die ganze Masse mit dem 6fachen Gewicht kochenden Wassers zu über-

gießen, gut umzurühren, die Auflösung zu filtriren und sofort zur Trockne abzudampfen. Die Verbindung des Weinsteins mit Eisenoxyd erfolgt noch schneller, wenn man das Gemenge nur mit so viel Wasser anrührt, daß ein ziemlich feuchtes Pulver entsteht, z. B. auf 15 Pfund nur 1 Maas Wasser, die Masse gelinde erwärmt, nachdem sie trocken geworden ist, wieder anfeuchtet und ebenfalls dieses Verfahren so lange fortsetzt, bis zur gänzlichen Vereinigung des entstandenen Salzgemisches. Bei der Einwirkung des Weinsteins auf das metallische Eisen entsteht zuerst weinsteinsaures Eisenoxydul, das mit dem weinsteins. Kali sich zu einem grünlich weißen, im Wasser schwer auflöslichen Doppelsalz verbindet, bei fernerer Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit aber, indem das Oxydul mehr Sauerstoff aufnimmt, in eine Verbindung des weinsteinsauren Eisen o x y d s mit weinsteinsaurem Kali übergeht.

Die frühere Darstellungsweise dieses Präparats, welche darin bestand, daß man 2 Unzen Eisenfeile und 12 Unzen Weinstein mit 18 Pfund Wasser unter stetem Rühren und Ersetzung des Wassers 18 Stunden lang kochte, dann die von der unaufgelöst gebliebenen Eisenfeile abgegossene weißlich trübe Flüssigkeit zur Trockne verdampfte, lieferte ein nur wenig weinsteinsaures Eisenoxydul enthaltendes schwerauflösliches Salz. Der Eisenweinstein stellt eine dunkel schwarzbraune Masse dar, die durch Pulvern etwas heller erscheint, an der Luft, ohne eigentlich zu zerfließen, etwas feucht wird und einen süßlichen etwas zusammenziehenden eisenhaften Geschmack besitzt. In 2 Theilen heißem Wasser ist der Eisenweinstein völlig auflöslich; die Auflösung hat eine gelbbraune Farbe und ist fast undurchsichtig. In Alkohol ist er unauflöslich. Der Eisenweinstein besteht aus 31,497 Kali; 13,060 Eisenoxyd, 53,448 Weinsteinsäure, ist hiernach aus 4 At. neutralem weinsteinsaurem Kali und 1 At. basisch weinsteinsaurem Eisenoxyd zusammengesetzt. Daß sich das weinsteinsaure Eisenoxyd im basischen Zustande und nicht als neutrales Salz im Eisenweinstein befindet, geht daraus hervor, daß aus der Auflösung des letztern Salzes zugesetzte Säuren (Weinsteinsäure ausgenommen) keinen Weinstein ausscheiden, sondern ein schwer auflösliches Eisensalz; indem nämlich die Säuren das Auflösungsmittel des letztern Salzes, das neutrale weinsteinsaure Kali zersetzen, muß sich jenes Eisensalz, da es vom Wasser nicht aufgelöst wird, absondern. Die vom Kali abgetrennte Weinsteinsäure verbindet sich indessen mit einem Theile des basischen Eisensalzes zu dem in Wasser leicht auflöslichen neutralen weinsteinsauren Eisenoxyd, was denn die Ursache ist, daß auch bei den vorsichtigsten Zusätzen der fällenden Säure das basische Eisensalz nicht vollständig ausgeschieden werden kann. Von den Säuren wird das gefällte basische weinsteinsaure Eisenoxyd, werden jene im Überschuße zugesetzt, vollständig wieder aufgelöst; die Auflösung schmeckt jetzt äußerst herb zusammenziehend. Alkalien zerlegen den Eisenweinstein nicht, fällen daher auch aus dessen Auflösung kein Eisenoxyd; Cyaneisenkalium bringt aber darin einen intensiv blauen Niederschlag hervor.

Ein gut bereiteter Eisenweinstein löst sich vollkommen in Wasser auf, und die Auflösung darf ein hineingestelltes blankes Eisenstäbchen nicht mit metallischem Kupfer überziehen.

Die Stahlkugeln (Globuli tartari martiati) lassen sich auf gleiche Weise, wie der reine Eisenweinstein darstellen; da man aber statt des gereinigten Weinsteins zu ihrer Darstellung sich nur des rohen Weinsteins bedient, so erhalten die Stahlkugeln durch das aus dem Gerbstoff, der dem rohen Weinstein beigemischt ist, entstandene gerbstoffsaure Eisenoxyd eine schwarze Farbe, lösen sich auch wegen der übrigen Beimischungen des rohen Weinsteins, die sämmtlich in die Stahlkugeln mit übergehen, nicht ganz vollkommen im Wasser auf. Das Gemenge aus Eisenfeile und Weinstein wird in einem irdenen Gefäß mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, wenn es trocken geworden ist, wieder angefeuchtet, und diese Behandlung, wobei man Sonnen- oder Stubenofenwärme mit einwirken läßt, setzt man so lange fort, bis das Ganze eine zähe, gleichsam harzartige Masse bildet, aus der sich Kugeln formen lassen. Letztere, die man 1 bis 2 Loth schwer macht, werden an der Luft oder in gelinder Stubenwärme getrocknet und dann in Schachteln an einem trocknen Ort aufbewahrt. Die Verbindung des Eisenoxyds mit dem Weinstein wird sehr beschleunigt, wenn in das Gemenge einige Silbermünzen (Kronenthaler) geworfen werden; indem sich nemlich eine galvanische Kette bildet, in welcher das Silber den negativen, das Eisen aber den positiven Pol bildet, erfolgt nun die Oxydation desselben schneller. Anwendung eiserner Gefäße sind bei Bereitung der Stahlkugeln so wie des Eisenweinsteins nicht zweckmäßig; denn sie führen das entstandene Eisenoxyd zum Theil wieder in Oxydul zurück und geben zur Entstehung des schwer auflöslichen weinsteinsauren Eisenoxyduls Veranlassung. Ein Zusatz von Gummi, den man zuweilen der Masse gibt, um die Kugeln besser formen zu können, ist unnöthig, da, wenn die Masse die gehörige Güte besitzt, sie sich ohne diesen Zusatz leicht zu Kugeln formen läßt, die vollständigen Zusammenhalt besitzen.

Tartarus stibiatus. Tartras kalico stibicus. Tartarus emeticus. Tartras oxiduli stibii et potassae.

Spießglanz oder Antimonweinstein. Brechweinstein.

Die Verbindung, welche der Weinstein mit dem Antimonoxyd eingeht, liefert eines der wichtigsten Arzneimittel, welches die häufigste Anwendung findet. Es lassen sich zu seiner Darstellung die verschiedenen Arten des Antimonoxyds benutzen, und es ist gleichgültig, welches von ihnen dazu gewählt wird, da mit jedem derselben, nur nicht mit gleicher Leichtigkeit, ein reines Produkt erzielt werden kann. Ein sehr gewöhnliches Verfahren, den Brechweinstein mittelst des Spießglanzglases darzustellen, ist folgendes: Gleiche Theile Weinsteinkrystalle und Spießglanzglas, beide fein gepulvert, werden mit dem

6fachen Gewicht Wasser in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäß unter beständigem Umrühren mit einem weißbuchenen Spatel so lange unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, bis fast alles aufgelöst ist. Die Flüssigkeit wird alsdann von dem ausgeschiedenen Kermesflocken durch Filtriren befreit, zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung von der sich jetzt gewöhnlich als Niederschlag zeigenden Kieselerde abfiltrirt, bis zum Krystallisationspunkt verdunstet und zur Krystallisation des Brechweinsteins an einen kühlen Ort gestellt. Wenn sich die Krystalle nicht mehr vermehren, ist die Lauge abzugießen und dann noch so oft nach vorherigem Verdunsten der Krystallisation zu unterstellen, als noch Salz daraus anschießt. Sämmtliche erhaltene Krystalle müssen, da sie fast immer, vorzüglich die letzten Anschüsse, gelb gefärbt sind, auch noch weinsteinsaure Kalkerde zu enthalten pflegen, durch ein oder zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Spießglanzglas besteht aus Antimonoxyd und Schwefelantimon, ist aber stets mit Kieselerde und Eisenoxyd verunreinigt. Die freie Säure des Weinsteins löst das Antimonoxyd auf, bildet damit weinsteinsaures Antimonoxyd, das nun, sich mit dem neutralen weinsteinsauren Kali verbindend, den Brechweinstein darstellt, der aus der Auflösung krystallisirt. Da das Eisenoxyd in die Mischung des Brechweinsteins eingeht, diesem eine gelbe Farbe ertheilend, so ist das öftere Umkrystallisiren nothwendig, wenn der Brechweinstein farblos erhalten werden soll. Bedient man sich zur Bereitung dieses Salzes des reinen Antimonoxyds, oder des Algerothpulvers, oder des basisch schwefelsauren Antimonoxyds, so hat man diese wiederholten Krystallisationen nicht nöthig, um das Präparat rein zu erhalten, auch ist das Kochen des Gemenges von Weinstein und Antimonoxyd mit einer großen Menge Wasser nicht erforderlich, da die freie Säure des Weinsteins sich weit schneller mit dem Antimonoxyd sättigt, wenn das Gemenge nur mit wenig Wasser zu einer breiartigen Masse angerührt und einige Stunden digerirt wird, welches Verfahren sich auch dann anwenden läßt, wenn man, wie eben angegeben worden ist, sich des Spießglanzglases zur Bereitung des Brechweinsteins bedienen will. Man verfährt hiebei folgenderwaßen: Gleiche Theile Antimonoxyd (S. Antimonium), gepulverte Weinsteinkrystalle und destillirtes Wasser werden in einer Porcellanschale genau gemengt, die breiartige Masse im Sandbade unter fleißigem Umrühren einige Stunden digerirt, dann bis zum Siedpunkt des Wassers erhitzt, und diese Temperatur unter Ersetzung des verdunsteten Wassers so lange unterhalten, bis eine kleine herausgenommene Probe der Salzmasse sich bis auf einen kleinen Rückstand im Wasser auflöst.

Man kann auch das Ganze zuletzt bei gelinder Wärme bis zur Trockne abdampfen, wodurch dann bei der nachfolgenden Auflösung in Wasser die Trennung des gebildeten Brechweinsteins von den unauflöslichen Theilen des Antimonoxyds (man hat nämlich Spießglanzglas oder Metallsafran genommen) sehr erleichtert wird. Man übergießt jetzt die Masse mit dem 5fachen ihres Gewichts kochendem Wasser, digerirt das Ganze kurze Zeit, filtrirt die Auflösung von dem ausgeschiedenen weinsteinsauren Kalk ab, und stellt die Flüssigkeit

zum Krystallisiren in die Kälte. Die von den Krystallen abgegossene Lauge ist dann, nachdem sie wieder verdunstet worden, aufs neue zur Krystallisation zu befördern, und dieses so lange zu wiederholen, als noch ungefärbte Krystalle anschießen. Sämmtliche erhaltene Krystalle werden nun zerrieben, in 15 Theilen kaltem dest. Wasser durch anhaltendes Schütteln aufgelöst, die Auflösung filtrirt und durch langsames Verdunsten krystallisirt. Die jetzt erhaltenen Krystalle des Brechweinsteins werden, nachdem sie auf Fließpapier getrocknet worden sind, zerrieben und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Auch das Algarothpulver liefert einen sehr reinen Brechweinstein; nur muß es, wie Gehlen bemerkt, (s. dessen Anmerkung zu seiner Übersetzung von Proust's Beiträgen zur Geschichte des Spießglanzes. N. allg. Jour. d. Ch. 1805. V. 5. Heft) auf die Scheele'sche oder eine ähnliche Art, wo es nicht mit Quecksilber verunreinigt ist, bereitet werden (s. Antimonchlorid). Das Algarothpulver, welches aus 1 At. Antimonchlorid und 6 At. Antimonoxyd besteht, ist nicht nur eisenfrei, sondern gewährt auch den Vortheil, daß der im Weinstein befindliche weinsteinsaure Kalk kein Hinderniß in den Weg legt. Derselbe wird nemlich durch das Antimonchlorid des Algarothpulvers mittelst doppelter Wahlverwandtschaft zerlegt, und indem reiner Brechweinstein in Krystallen anschießt, bleibt Chlorcalcium in der Mutterlauge zurück. Auf 1 Theil Algarothpulver sind 1⅓ Theil Weinstein erforderlich. Der Spießglanzsafran (Crocus metallorum), der ebenfalls früher häufig zur Bereitung des Brechweinsteins angewendet wurde, steht jedoch wegen seiner verschiedenen Beimischungen dem reinen Antimonoxyd und Algarothpulver nach. 1 Theil desselben erfordert ⅔ Weinstein, wobei man übrigens das oben angegebene Verfahren befolgt.

Mit Ausnahme des Algarothspulvers enthalten fast alle Antimonpräparate etwas weißen Arsenik beigemischt, der zwar bei Bereitung des Brechweinsteins größtentheils in der Mutterlauge zurückbleibt, sich jedoch auch (freilich nur in so geringer Menge, daß er nur auf der Kohle vor dem Löthrohr erkannt werden kann) dem Brechweinstein beimischen soll. Um nun einen Brechweinstein darzustellen, der von der geringsten Spur Arsenik frei ist, gibt Pfaff (Phar. Centralblatt 1832 S. 665) folgende Vorschrift: Ein inniges Gemenge von 6 Unzen feingepulvertem Antimon mit gleichviel Salpeter wird nach und nach in kleinen Portionen in eine kochende Mischung von 6 Unzen Vitriolöl und 60 Unzen Wasser eingetragen, und das Ganze unter beständigem Umrühren zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wird mit 60 Unzen Wasser zum Kochen erhitzt, die Lauge filtrirt, der Rückstand wohl ausgewaschen, auf dem Filter gesammelt, mit 3 Unzen Weinstein vermischt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und unter Wiedererfetzung des verdunsteten Wassers bei 60 bis 70° R. 6 Stunden digerirt, dann mit 36 Unzen kochendem Wasser übergossen, ¼ Stunde gekocht und noch heiß filtrirt. Der durch Krystallisation gewonnene Brechweinstein wird mit 15 Theilen kalten Wassers übergossen, und die Auflösung zur Krystallisation befördert. Die dadurch gewonnenen Krystalle sind vollkommen arsenikfrei, indem der ganze

Arsenikgehalt bei dem in der Digestion mit dem Weinstein unaufgelöst bleibenden Rückstande sich findet. Es läßt sich aber auch aus einem Arsenik enthaltenden Antimonoxyd ein arsenikfreier Brechweinstein erhalten, wenn man, wie Buchner bemerkt (Repert. XLIV. 1833. S. 246), die Vorsicht beobachtet, weniger Weinstein zu nehmen, als zur vollständigen Auflösung des Oxyds nöthig ist, da dann aller Arsenik in dem Rückstand verbleibt. Bei der Bereitung des Brechweinsteins sind zinnerne oder eiserne Gefäße zu vermeiden; doch kann man bei großen Quantitäten das Gemenge aus Weinstein und Antimonoxyd in einem blank gescheuerten kupfernen Kessel auf einander wirken lassen, auch die Auflösung des Salzes darin zur Krystallisation abdampfen. 16 Theile Weinstein geben, auf die eine oder die andere Art mit Antimonoxyd gesättigt, 19 bis 20 Th. krystallisirten Brechweinstein. Zuweilen ereignet es sich, daß die Lauge, aus der das Salz angeschossen ist, gelatinirt; sie nimmt aber beim Umrühren, indem sich weinsteinsaurer Kalk in federartigen Krystallen ausscheidet, die flüssige Form wieder an. So tritt auch zuweilen der Fall ein, daß nach der ersten Krystallisation sich beim fernern Verdampfen der Lauge kein Brechweinstein mehr krystallisirt, sondern dieselbe jetzt eine nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Verbindung aufgelöst enthält, in welcher das Antimonoxyd in größerem Verhältnisse enthalten ist, als in dem Brechweinstein. Wird eine Auflösung des letztern Salzes mit mehr Antimonoxyd gekocht, so entsteht ein vom Brechweinstein verschiedenes Antimonoxydsalz, das nadelförmig krystallisirt und durch Behandlung mit viel Wasser in sich auflösenden Brechweinstein und zurückbleibendes basisch weinsteinsaures Antimonoxyd zerfällt. Reines Antimonoxyd gibt, mit Weinstein in den richtigen Verhältnissen gemischt, eine Auflösung, die bis auf den letzten Tropfen reinen Brechweinstein liefert. Früher wurde der Brechweinstein nicht in Krystallen dargestellt, sondern die gesättigte Auflösung des Antimonoxyds in Weinstein bis zur Trockne abgedampft. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat ist nie von gleichförmiger Beschaffenheit, enthält auch alle fremden Beimengungen, die neben dem Brechweinstein in der Auflösung enthalten sind. Nach Bergmann ist auch das neutrale weinsteinsaure Kali fähig, das Spießglanzoxyd aufzulösen und nach dem Abdampfen der Auflösung wahren Brechweinstein in regelmäßiger Form zu liefern; nur ist die Menge des letztern weit geringer, als bei Anwendung des Weinsteins selbst. Eine wohlfeile Bereitungsart des Brechweinsteins für technische Zwecke (z. B. zum Färben), wo eine absolute Reinheit nicht gefordert wird, hat Lampadius (Erdm. J. XVIII. S. 167) bekannt gemacht. Es werden 3 Unzen gut abgeröstetes und fein gepulvertes Schwefelantimon mit 6 Unzen gemeinem weißem, ebenfalls gepulvertem Weinstein gemengt, mit 3 Pfund Wasser ½ Stunde lang im Sieden erhalten, das Decoct zuletzt mit 1 Loth Thierkohle versetzt, noch einmal aufgekocht und filtrirt. Die so erhaltene blaßweingelbe Flüssigkeit gab eingedampft und krystallisirt 6 Unzen, 3 Drachmen Brechweinstein von ganz blaßgelber Farbe in schönen Krystallen. Martius (Buchn. Rep. XLI. S. 409) empfiehlt zur Darstellung krystallinischen, durch die Mutterlauge nicht gefärbten Brechwein-

steins folgende Methode: Man kocht die filtrirte, durch irgend ein Verfahren erhaltene Brechweinsteinauflösung in einem blanken eisernen oder kupfernen Kessel rasch ein, setzt bei Erscheinen des Salzhäutchens den Kessel vom Feuer in eine Wanne kaltes Wasser und rührt mit einem hölzernen Stabe, wobei der Brechweinstein in feinen weißen Krystallen zu Boden fällt. Das Ganze wird nun auf ein reines leinenes Tuch gebracht, und nachdem die Lauge abgetropft ist, der auf dem Tuch befindliche Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen, wo er ein weißes krystallinisches Pulver gibt, das als Präparat nichts zu wünschen übrig läßt. Die zuerst abgelaufene Flüssigkeit, mit dem Abwaschwasser eingedampft, gibt eine zweite Krystallisation, die jedoch gelb gefärbt ist und durch Kohle weiter gereinigt werden muß. Dörffurt (d. Apotheker-buch 2ter Th. 3te Abth. S. 2728) empfiehlt die Spießglanzasche als das wohlfeilste Antimonoxyd zur Bereitung des Brechweinsteins; als er ein Gemenge aus Weinstein und Spießglanzasche mit Wasser kochte, erhielt er eine ganz klare Lauge, die, zur Trockne verdunstet, einen völlig weißen und wirksamen Brechweinstein hinterließ. Die Spießglanzasche ist jedoch nach Verschiedenheit der Darstellungsweise auch von verschiedener Mischung. Wird das Schwefelantimon für sich geröstet, so besteht die entstandene graue Masse größtentheils aus antimoniger Säure und ist daher nicht geeignet mit Weinstein Brechweinstein zu bilden; geschieht aber die Röstung des Schwefelantimons mit Zusatz von Kohlenpulver, so verhindert letzteres die stärkere Oxydation des Antimons, so daß die Spießglanzasche dann größtentheils nur aus Antimonoxyd besteht, folglich zur Bereitung des Brechweinsteins gleich den andern Antimonoxyden verwendet werden kann (s. Antimon).

Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, festen Krystallen, deren Kernform das rhombische Octaeder ist. An der Luft verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, erhalten ein porzellanartiges Ansehen, werden undurchsichtig und mürbe, ohne jedoch in Pulver zu zerfallen. Der Geschmack dieses Salzes ist schwach süßlich, hintennach stechend, eckelhaft, metallisch, in geringen Dosen zu einigen Granen wirkt es brechenerregend, in größeren Gaben aber tödtlich. Als Gegenmittel bei einer Vergiftung damit zeigt sich ein gesättigtes China-Decoct am hülfreichsten. Der Brechweinstein ist in 14 Theilen kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser auflöslich, ein durch Verdunsten der gesättigten Lauge bis zur Trockne dargestellter, erfordert aber zur Auflösung eine weit größere Menge Wasser wegen der ihm beigemengten schwerlöslichen Salze. Die Auflösung röthet Lakmustinktur; Schwefelwasserstoffgas fällt daraus erstes Schwefelantimon mit braunrother Farbe, zugleich mit Weinstein vermengt, so wie auch Gerbstoff und Abkochungen von vielen Pflanzenstoffen, die Brechweinsteinlösung niederschlagen. Der Brechweinstein besteht in 100 Theilen aus 38,61 Weinsteinsäure, 42,99 Antimonoxyd, 13,26 Kali und 5,14 Wasser, ist demnach als ein Doppelsalz, das aus 1 At. neutralem weinsteinsaurem Kali, 1 At. basisch weinsteinsaurem Antimonoxyd und 2 At. Wasser zusammengesetzt ist, anzusehen. Bei der Bildung des Brechweinsteins aus neutralem weinsteinsaurem Kali mit Antimonoxyd

scheidet letzteres ein Mischungsgewicht Kali aus, an dessen Stelle sich mit der Weinsteinsäure verbindend, während das frei gewordene Kali mit einem andern Antheil Antimonoxyd sich zu Antimonoxyd-Kali vereiniget, das in der Lauge zurückbleibt. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure zersetzen, zu der Auflösung des Brechweinsteins gebracht, das neutrale weinsteinsaure Kali, das Lösungsmittel für das basisch weinsteinsaure Antimonoxyd, das sich als solches abscheidet, zum Theil aber wieder von der freigewordenen Weinsteinsäure zu neutralem weinsteinsaurem Antimonoxyd aufgelöst wird. Zugleich entstehen aber auch mit der angewandten Säure basische Antimonsalze, so daß der durch Schwefelsäure und Salzsäure in der Brechweinsteinlösung hervorgebrachte Niederschlag ein Gemenge von basisch weinsteinsaurem Antimonoxyd und basisch schwefels. oder salzs. Antimonoxyd ist. Nur durch Weinsteinsäure wird aus der Brechweinsteinlösung Weinstein ausgeschieden. Setzt man der genannten Auflösung, so lange als Trübung entsteht, Schwefelsäure zu, filtrirt und dampft in gelinder Wärme ab, so trübt sich nach Geiger die Flüssigkeit aufs neue durch Absetzen von basisch schwefelsaurem Antimonoxyd, und zuletzt krystallisirt in undeutlichen Körnern ein Salz, aus saurem schwefelsaurem Kali und weinsteinsaurem Antimonoxyd bestehend. Ätzalkalien, die auf das neutrale weinsteinsaure Kali nicht einwirken, bringen zwar nicht im ersten Augenblicke, aber doch bald Trübung und Niederschlag hervor, indem sie dem basischen Antimonoxydsalze Weinsteinsäure entziehen und Antimonoxyd ausscheiden. Das Ätzkali fällt hiebei das Antimonoxyd in flockiger weißer Gestalt, das sich in einem Übermaaß des Fällungsmittels vollständig wieder auflöst. Ist die Brechweinsteinlösung bedeutend verdünnt, so bringt Ätzkali keine Veränderung hervor, indem das Antimonoxyd in vielem Wasser auflöslich ist. Ätzammoniak erregt in einer conc. Auflösung des Brechweinsteins einen weißen, sehr feinen, körnigen Niederschlag, der sich fest an das Glas hängt und nur theilweis durch einen Überschuß des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Kohlensaures Ammoniak hingegen schlägt gar nichts nieder, dagegen die fixen kohlensauren Alkalilösungen und Kalkwasser noch dann Antimonoxyd ausscheiden, wo Ätzkali gar keine, und Ätzammoniak nur eine kaum bemerkbare Trübung erzeugen. Der Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien bewirken, enthält etwas Kohlensäure. Ein Gemisch von concentrirten Auflösungen des Ätzsublimats und des Brechweinsteins zu gleichem Volumen trübt sich im Augenblick der Vermischung, und fährt fort weiß zu werden, wenn Wasser zugesetzt wird. Der Niederschlag, der sich erzeugt, ist ein Gemeng von viel Quecksilberchlorür und ein wenig weinsteinsaurem Quecksilberoxydul. Frischer Gallapfelaufguß gibt mit einer concentrirten Brechweinsteinlösung einen gelblichweißen Niederschlag, erregt aber weder Trübung noch Niederschlag, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist. Um Brechweinstein in einer Flüssigkeit aufzufinden, muß man solche zuvor mit Weinsteinsäure ansäuern, indem alle in solchen Flüssigkeiten, welche vegetabilische oder thierische Stoffe enthalten, durch Brechweinstein hervorgebrachten Niederschläge in dieser Säure leicht auflöslich sind. Es darf daher nur die zu untersuchende Flüssigkeit mit Wein-

steinsäure versetzt, aufgekocht und filtrirt werden, worauf man ¼ Stunde lang einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchleitet. Der erhaltene Niederschlag von Schwefelantimon kann dann in einer Glasröhre, die man bis zum Glühen erhitzen muß, durch hindurchgeleitetes Schwefelwasserstoffgas reduzirt werden. Bei der Untersuchung solcher Flüssigkeiten, die Milch oder Eiweisstoff enthalten, ist ein Zusatz von Salzsäure zweckmäßig, weil dadurch der Käse- oder Eiweißstoff vollständiger ausgeschieden wird. Die Farbe des Schwefelantimons ist von der des Schwefelarseniks (Auripigment) ganz verschieden, vom Schwefelcadmium, dem es am meisten ähnelt, unterscheidet es sich durch seine Auflöslichkeit in Ätzlauge.

Der Brechweinstein wird in der Glühhitze zerstört, die Krystalle desselben verknistern im Feuer und verbrennen mit Antimongeruch. Wird er auf glühende Kohlen geworfen, so bilden sich metallische Kügelchen von Antimon. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, gibt der Brechweinstein Wasser und Dämpfe von brenzlicher Weinsteinsäure aus und hinterläßt eine schwarze, höchst pyrophorische Masse, welche aus Antimonmetall und Kohle besteht.

Der Brechweinstein muß vollkommen weiß seyn, auch zerrieben ein blendendweißes an der Luft nicht feucht werdendes Pulver geben, sich in 15 Th. kaltem Wasser auflösen und weder weinsteinsaure Kalkerde noch Weinstein unaufgelöst zurücklassen. Eine gelbliche Farbe des Präparats deutet schon auf einen Eisengehalt hin, doch wird in der Auflösung eines dergleichen eisenhaltigen Salzes weder durch Galläpfeltinktur noch durch Kaliumeisencyanür ein Eisengehalt angezeigt. Es erfolgt aber die Reaktion dieser Reagentien, wenn der Auflösung des Brechweinsteins etwas koncentrirte Essigsäure zugesetzt wird. Schwefelammonium schlägt daraus Schwefelantimon nieder, löst es aber, im Überschuß zugesetzt, wieder auf; ist aber Eisen vorhanden gewesen, so bleiben schwarze Flocken (Schwefeleisen) zurück. Kupferoxyd läßt sich dadurch erkennen, daß der Rückstand des verbrannten Weinsteins dem damit digerirten Salmiakspiritus eine blaue Farbe ertheilt. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik, der zwar kaum in dem krystallisirten, wohl aber in demjenigen Brechweinstein sich finden kann, der durch Inspissation dargestellt wurde. Wie diese höchst gefährliche Beimischung zu erkennen ist, soll bei dem Artikel Antimonium ausführlich erörtert werden.

Der Brechweinstein wird auch häufig mit Fett vermengt als ein äußerliches Heilmittel angewendet. Er muß aber vorher zu einem ganz feinen Pulver zerrieben seyn, ehe die Vermengung mit dem Fett geschehen darf. Im ganz fein zertheilten Zustande wird der Brechweinstein erhalten, wenn man ihn aus seiner gesättigten Auflösung mit Alkohol niederschlägt, auf einem Filter sammelt und trocknet. Löst man dagegen den Brechweinstein vorher in Wasser auf und sucht die Auflösung dann durch anhaltendes Malaxiren mit dem Fett zu verbinden, so erfolgt auf das Einreiben einer so bereiteten Salbe stets Erbrechen, ohne daß die gewöhnlichen Eiterbläschen hervorgerufen werden. Selbst ein mit Wasser ausgewaschenes Fett darf nicht zur Bereitung

dieser Salbe verwendet werden, da dieses Wasser zurückhält, und eine dergleichen Salbe ebenfalls Erbrechen verursacht.

Die Weinsteinsäure löst das Antimonoxyd sehr gut auf, wenn man sie damit in gläsernen oder porcellanenen Geschirren kochen läßt. Das weinsteinsaure Antimonoxyd ist ein krystallisirbares Salz, das zwar nicht für sich als Arzneimittel angewendet wird, aber mit neutralem weinsteinsaurem Kali verbunden den Brechweinstein darstellt.

Acidum pyro-tartaricum. Brenzliche Weinsteinsäure.

Bei der trocknen Destillation der Weinsteinsäure bildet sich neben den übrigen Zersetzungsprodukten derselben auch eine eigenthümliche Säure, die in der übergehenden Flüssigkeit aufgelöst ist, und aus dieser durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden kann. Sie macht den Hauptbestandtheil der brenzlichen Weinsteinflüssigkeit (Liquor pyro-tartaricus) aus, welche durch trockne Destillation des gereinigten Weinsteins aus einer bis zur Hälfte damit angefüllten Retorte bei allmählig verstärktem Feuer, bis alle Flüssigkeit in die Retorte übergegangen ist, dargestellt wird. Wegen der sich bei dieser Destillation mitentwickelnden Gasarten muß die Vorlage unlutirt angefügt werden. Von dem gleichzeitig mitdestillirten empyreumatischen Öl wird sie durch wiederholtes Filtriren getrennt, und dann unter obigem Namen in verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Die brenzliche Weinsteinflüssigkeit ist klar, gelbbräunlich gefärbt, und besitzt einen brenzlichen Geruch und Geschmack; neben der brenzlichen Weinsteinsäure enthält sie auch etwas Essigsäure (nach Göbel Ameisensäure) und etwas brenzliches Öl, welches letztere ihr die bräunliche Farbe ertheilt. Die krystallisirte Säure bildet weiße 4seitige Nadeln und Schuppen, ist geruchlos, scharf sauer schmeckend, schmilzt in der Hitze, sublimirt sich ohne Veränderung, und fällt weder die Blei- noch die Silbersalze, wohl aber das salpetersaure Quecksilberoxydul. Von der Weinsteinsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie mit dem Kali kein saures Salz bildet, und daß das neutrale Salz an der Luft zerfließt. Sie besteht aus 5 At. Kohlenstoff, 4 At. Sauerstoff und 3 At. Wasserstoff.

Sollte statt der brenzlichen Weinsteinflüssigkeit brenzliche Essigsäure untergeschoben seyn, so verflüchtigt sich dieselbe, ohne krystallisirte Säure abzuscheiden.

Nach Rose (Gehlens Journ. für Chemie u. Phys. 3. B. S. 598) gibt der rohe rothe Weinstein bei der trocknen Destillation ganz andere Resultate als die Weinsteinkrystalle. Die daraus destillirte Flüssigkeit hatte einen widrigen Geruch, eine dunkelbraune Farbe, einen höchst unangenehmen bittern Geschmack und röthete Lakmus nur schwach. Sie gab beim Verdunsten keine Krystalle, sondern hinterließ blos etwas schmieriges widrigschmeckendes Extract. Die darin enthaltene Säure ist blos Essigsäure.

Aether sulphuricus. Naphtha vitrioli. Schwefeläther. Vitriolnaphtha.

Der Schwefeläther, auch schlechthin Äther genannt, bildet sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure (auch Phosphor- und Arsenicksäure) auf Alkohol in höherer Temperatur, und wird durch Destillation eines Gemenges aus Alkohol mit einer dieser Säuren für sich dargestellt. Es gibt 2 Methoden, den Äther zu bereiten: Entweder man destillirt ein Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis ungefähr $\frac{2}{3}$ vom Volumen des Alkohols übergegangen sind, oder man läßt den Alkohol in einem dünnen Strahl in ein zuvor bis zum Sieden erhitztes Gemisch von 2 Th. Alkohol, von 83 PC. und 3 Th. Vitriolöl in dem Verhältniß nachfließen, als derselbe in Äther und Wasser zersetzt, überdestillirt. Bei Befolgung der ersten Methode zur Darstellung des Äthers vermische man zuerst gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure von 1,85 mit einander, und da die Mischung beider Flüssigkeiten unter starker Erhitzung erfolgt, so ist die Säure nur in kleinen Portionen unter langen Pausen dem Alkohol zuzusetzen, damit nicht die Erhitzung plötzlich zu stark werde und ein Zerspringen des Glases veranlasse. Am zweckmäßigsten ist diese Mischung des Alkohols mit der Säure nach Döbereiner (s. d. Handbuch der pharm. Chemie S. 204) in der tubulirten Retorte, aus welcher dieselbe nachher destillirt werden soll, selbst vorzunehmen auf die Weise, daß man den Alkohol zuerst in die Retorte gießt und ihn dann durch horizontalkreisförmiges Schwingen der Retorte so in Bewegung setzt, daß er sich um eine dadurch in der Mitte entstehende trichterförmige Vertiefung schwingt, in die man, unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung, die Säure mittelst eines engröhrigen Glastrichters in einem sehr dünnen Strahl einfließen läßt, wobei die Temperatur des Gemisches auf + 70 und darüber steigen wird. Man verschließe jetzt sogleich den Tubulus mit einem gut passenden Stöpsel, über welchem noch eine eingeweichte Schweinsblase mit Bindfaden befestigt wird, setze die Retorte in eine vorher erwärmte Sandkapelle, deren Boden 1½ bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt seyn muß, füge eine geräumige Vorlage an, umwickle die Fugen mit eingeweichter Blase, welche noch mit Bindfaden fest zu umschnüren ist, und erhöhe nun die Temperatur des Sandbades durch untergelegte brennende Kohlen bis zum Sieden des Inhalts der Retorte. Dieß ist die Temperatur, bei welcher der Alkohol durch die Einwirkung der Schwefelsäure in Äther verwandelt wird; was vor dem Sieden der Flüssigkeit destillirt, ist größtentheils unveränderter Alkohol. Ist das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol erst nach dem Erkalten in dem Destillirapparat erhitzt worden, welche Erhitzung dann nur mit schwachem Feuer zu beginnen und allmählig bis zum schwachen Kochen der Flüssigkeit zu verstärken ist, so geht bis zu diesem Zeitpunkt immer ein beträchtlicher Antheil Alkohol unverändert über. Die Vorlage muß während der Destillation des Äthers durch Einlegen in Schnee oder Umschlagen nasser Tücher stets kalt erhalten werden. Der übergehende Äther erscheint in ölähnlichen Streifen, welche im Hals der Re-

torte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar sind. Sobald diese erscheinen, kann das Feuer etwas gemäßiget, und die Destillation gelind, aber doch so betrieben werden, daß die Mischung ununterbrochen schwach und gleichförmig kocht. Mit dem Äther zugleich geht eine wässerige Flüssigkeit über, auf welcher, wenn der zuerst übergegangene Alkohol abgenommen worden, der Äther in der Vorlage seiner Leichtigkeit wegen schwimmt. Die Destillation ist so lange fortzusetzen, als jene ätherartige Streifen zu bemerken sind; hören diese auf und bläht sich der Inhalt der Retorte, der jetzt eine dunkle Farbe angenommen hat, auf, und lassen sich auch durch das Lutum schweflig-saure Dämpfe bemerken, so ist die Destillation sofort zu unterbrechen, indem jetzt aller Äther, welcher von der mit Schwefelsäure vermischten Portion Alkohol gebildet werden konnte, übergegangen ist.

Nachdem der Apparat erkaltet ist, leert man das Destillat aus der Vorlage in ein gut zu verschließendes Glas aus und gießt auf den Rückstand in der Retorte halb so viel Alkohol, als zur ersten Mischung mit der Schwefelsäure genommen wurde. Es wird nun auf dieselbe Weise von neuem destillirt und diese Operation noch mehreremale mit geringerem Zusatz von Alkohol wiederholt, bis endlich der Rückstand in der Retorte zu dick, auch die Schwefelsäure mit zu viel Wasser verdünnt wird, um ferner zur Umwandlung des Alkohols in Äther geschickt zu seyn. Sollte die Retorte durch die wiederholten Zusätze zu sehr angefüllt werden, so gieße man etwas von dem Inhalte der Retorte aus und setze einen kleinen Theil frische Schwefelsäure zu, damit das Verhältniß zwischen Alkohol und Säure möglichst gleich bleibe. Dörffurt (neues deutsch. Apothekerb. 2. Th. S. 376) hat jedoch mehrere Jahre lang einen solchen Rückstand zur Bereitung von Naphtha benutzt; er ließ jedesmal, wenn der Äther übergegangen war, noch eine gute Portion wässerige Flüssigkeit mit dem darauffolgenden Weinöl nachgehen und bewahrte so diesen Rest in der zugestopften Retorte stets in der Beschaffenheit eines dicklichen klumprichten Breies auf. Es kann auch die Destillation des Äthers statt in gläsernen Gefäßen in einer gewöhnlichen kupfernen, nicht verzinnten Destillirblase vorgenommen werden, besteht aber die Blase aus zwei aneinander gelötheten Theilen, so darf sie nur so viel von der Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure enthalten, daß diese weder kalt noch kochend mit der Löthung in Berührung kommt.

Wird die Destillation, nachdem der Aether übergegangen ist, weiter fortgesetzt, wobei aber an die Retorte eine tubulirte mit einer Gasleitungsröhre versehene Vorlage anlutirt werden muß, so erzeugt sich schweflige Säure, es gehen weiße wässerige Dämpfe über, auf denen etwas gelbgefärbter Äther schwimmt, und fast zu gleicher Zeit erscheint auch ein gelbes Öl, Weinöl (Oleum vini), genannt, in der Vorlage, das zuweilen unter, gewöhnlich aber auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt, was davon herrührt, daß es im ersten Falle mit mehr schwefliger Säure und weniger Äther, im zweiten Falle aber mit mehr Äther und weniger schwefliger Säure verbunden ist. Bei noch weiter fortgesetzter Destillation erfüllt sich dann die Vorlage mit ganz weißen Däm-

pfen, und mit dem fortwährend erscheinenden Öl verdichtet sich eine saure aus schwefliger Säure und Essigsäure bestehende Flüssigkeit. Zu gleicher Zeit erfolgt aber auch die Entbindung von ölbildendem Gas und kohlensaurem Gas, während die Flüssigkeit in der Retorte nun zähe, schwarz und glänzend geworden ist. Diese besitzt einen unangenehmen schwefeligen Geruch und enthält ein brüchiges glänzendes Harz, das sich absondern läßt, wenn man den Rückstand mit Wasser verdünnt und durch ein dichtes Tuch seihet. Das Harz (schwarze Ossa genannt) bleibt auf dem Tuche liegen, das nach dem Auswaschen mit Wasser sich zwar den eigentlichen Harzen in seinen Eigenschaften anschließt, indessen beim Auflösen in Alkohol etwas Kohle zurückläßt. Bei noch weiter fortgesetzter Destillation geht concentrirte Schwefelsäure mit über, die harzige Substanz wird ganz in Kohle verwandelt, und kommt zuletzt das Destillirgefäß ins Glühen, so erfolgt durch die Kohle eine vollständige Desoxydation der Schwefelsäure, so daß sich gegen Ende des Processes wirklicher Schwefel sublimirt. Dabei dauert die Entwicklung von schwefliger Säure und kohlens. Gase ununterbrochen fort. Bei dieser fortgesetzten Destillation muß die Feuerung sehr behutsam betrieben werden, weil die in der Retorte befindliche im Fortgang der Destillation immer dicker und zäher werdende Masse sich leicht so stark aufbläht, daß ein Theil derselben in die Vorlage übersteigt. Dieses Übersteigen läßt sich dadurch einigermaßen verhindern, daß man nach Abnahme des Äthers, ehe man weiter destillirt, etwas Talg oder Mandelöl zusetzt; denn indem sich das zugesetzte Fett über die ganze Oberfläche ausbreitet, befördert es das Zerspringen der sich bildenden Blasen, macht die Retortenwände schlüpfrig und verhindert so das Übersteigen. Ist die saure Flüssigkeit, die von der Destillation des Äthers zurückbleibt, durch öfteres Abziehen von Alkohol über dieselbe zu dick und zähe geworden, so daß sie ferner nicht mehr auf Äther benutzt werden kann, so läßt sie sich noch mit Vortheil zur Präcipitation der Schwefelmilch und des Goldschwefels anwenden. Sie wird dann vorher mit Wasser verdünnt und, nachdem sich die harzigen und andere Beimengungen daraus abgesetzt haben, durch dichtes Papier filtrirt.

Die 2te Bereitungsart des Äthers, die sich darauf gründet, daß, so lange blos Äther und Wasser überdestillirt, die Schwefelsäure selbst keine Zersetzung erleidet, ist weit vortheilhafter, als die alte oben beschriebene; denn sie gibt bei dem kleinsten Aufwand von Schwefelsäure die größte Menge Äther. Sie besteht darin, daß man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Ätherbildung geeignete Temperatur erhitztes Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure fließen läßt. Das Gemisch, aus 4 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Alkohol von 0,842 sp. G. bereitet, wird in eine tubulirte Retorte gebracht, und mit einem an die Retorte geklebten Papierstreifen die Höhe der Flüssigkeit bezeichnet, um hernach das Zutröpfeln des Alkohols so reguliren zu können, daß immer das Verhältniß von Säure und Alkohol dasselbe bleibt. Zum Nachtröpfeln des Alkohols nimmt man eine Flasche, die man nach Trommsdorf an der Seite etwa ½ Zoll über dem Boden durch-

bohrt hat, und befestigt darin vermittelst eines durchbohrten Korkes eine 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Seiten offene, gerade messingene Röhre, in der sich ein Hahn befindet. In das außerhalb der Flasche befindliche Ende der Röhre wird vermittelst eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren herabhängender längerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen, befestigt und mit diesem Ende durch den Tubulus der Retorte vermittelst eines durchbohrten Korks so gesteckt, daß das Ende der Röhre ungefähr 1 Zoll von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. Damit die Glasröhre vor dem Zerbrechen mehr gesichert ist, muß man zwischen derselben und der Messingröhre eine Cautschukröhre anbringen. Flaschen, welche einige Zoll vom Boden tubulirt sind, kann man gewöhnlich zu kaufen bekommen; wo nicht, so dient statt derselben ein schicklicher Topf mit einem Zapfloche. Die Retorte wird ins Sandbad gelegt, und nachdem eine Vorlage anlutirt worden ist, wird die Äthermischung ins Kochen gebracht, so wie dieses eintritt, ist der Hahn zu öffnen, und zwar nur so weit, daß die zutröpfelnde Menge Alkohol gerade zureicht, um den durch die Destillation in Äther und Wasser verwandelten Weingeist zu ersetzen, so daß die Flüssigkeit in der Retorte immer dieselbe Höhe einnimmt. Die Mischung in der Retorte darf nur mäßig kochen, ein lebhaftes Aufwallen bringt zwar bei dieser Vorrichtung keine Gefahr wegen Zersprengen der Retorte, aber bei zu hoher Temperatur geht viel Alkohol unzersetzt über; die Retorte darf übrigens blos am obern Theil des Halses warm seyn; tröpfelt zu wenig Alkohol nach, so entwickeln sich Gasarten und der Äther bekommt einen schwefligen Geruch. Aus einem Gemisch von 6 bis 9 Pfund kann das Destillat stets in einem dünnen Strahl laufen. Bei gut regirter Arbeit erzeugt sich immerfort nur Äther und Wasser; daher kann die Schwefels., so lange man will, auf Äther benutzt werden, ohne daß ein merklicher Verlust zu befürchten steht. Wird die Destillation unterbrochen, so ist der Rückstand zwar etwas braun gefärbt, aber durchsichtig, ätherisch geistig, nicht schweflig riechend, und es findet sich keine Kohle ausgeschieden. Ein Haupterforderniß bei dieser Bereitung des Äthers ist sorgfältige Abkühlung des Destillats, daher die Vorlage durch laufendes kaltes Wasser oder Schnee möglichst kalt erhalten werden muß. Eine zweckmäßige Vorrichtung hiezu hat Lange (praktische Erfahrungen und Vortheile im Gebiete der Pharmacie, Eisleben 1835. S. 6. 7) beschrieben. Aus einem Ankerfäßchen wird der Boden, in welchem das Zapfloch ist, heraus- und das Spundloch zugeschlagen; dann wird eine Röhre von Weißblech, von etwa 1 ¼ Fuß im Durchmesser in dasselbe, wie bei einem andern Kühlfasse eingepaßt. Zur besseren Abkühlung kann sie etwas schlangenförmig seyn oder einige Kniee haben, jedoch thut auch eine gerade ausgehende dieselben Dienste. Nachdem die Retorte ins Sandbad gelegt ist, wird der Hals derselben in die obere, nach dem Ende zu sich erweiternde Mündung des Kühlrohrs eingepaßt, und die Fugen mit Schweinsblase gehörig lutirt. An das untere Ende steckt man einen kleinen knieförmigen, am andern Ende spitz zugehenden Vorstoß von Weißblech und legt ebenfalls Blase um die Fugen. Unter diesen ist eine gut anschließende

Flasche zum Auffangen der ätherhaltigen Flüssigkeit zu stellen; da diese ganz abgekühlt übergeht, so ist nicht nöthig, die untergestellte Flasche zu lutiren.

Der Alkohol besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff und enthält demnach diese Bestandtheile in einem solchen Verhältniß, daß man ihn aus gleichem Volumen ölbildendem Kohlenwasserstoffgas und Wasserdampf, welche auf 1 Volum. condensirt sind, zusammengesetzt, sich vorstellen kann. Der Äther dagegen besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff; kann demnach angesehen werden als eine Verbindung von 2 Vol. Doppel-Kohlenstoff (ölbildendem Gas) und 1 Vol. Wasser. Man hat daher schon längst als unzweifelhaft angesehen, daß die Bildung des Äthers auf einer Wasserentziehung des Alkohols beruhe, und sie dadurch zu erklären gesucht, daß die concentrirte Schwefelsäure vermöge ihrer anerkannt großen Anziehung zum Wasser den Alkohol veranlasse, die Hälfte seines Wassers an die Säure abzugeben und sich dadurch in Äther zu verwandeln. Wenn concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol im Überschuß in Berührung kommt, so entsteht aber eine neue eigenthümliche Säure, die Weinschwefelsäure (S. Alkohol), die aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Äther zusammengesetzt ist, und das Gemisch enthält außer dieser Verbindung freie Schwefelsäure mit 3—4 At. Wasser und freien Alkohol. Die Bildung des Aethers und die Art, wie hiebei die Bildung der Weinschwefelsäure mitwirkt, und mit einer und derselben Menge Schwefelsäure fortwährend Äther erzeugt wird, erklärt Liebig (Annal. d. Phar. IX S. 31) auf folgende Weise: Wenn das erwähnte Gemisch aus Schwefels. und Alkohol zum Sieden erhitzt wird, so entsteht durch die Einwirkung des überschüssigen Alkohols auf die wasserhaltige Schwefelsäure eine neue Quantität Weinschwefelsäure; das hiedurch abgeschiedene Wasser tritt entweder an die Schwefelsäure, oder wird von der Weinschwefelsäure aufgenommen. Die Verwandtschaft der Schwefels. zu dem Äther und dem Wasser, welches als Hydratwasser mit der Weinschwefels. verbunden ist, ändert sich bei 124—127°, dem Grade, bei welchem die Ätherbildung vor sich geht, in der Art, daß ihre Kraft Wasser anzuziehen und zurückzuhalten größer ist, als ihre Verwandtschaft zum Äther, oder, was das Nehmliche ist, der Siedpunkt der entstandenen Schwefelsäure ist höher, als die Temperatur, bei welcher Schwefelsäure und Äther mit einander zu Weinschwefelsäure verbunden bleiben; diese gibt daher sich zersetzend ihr Hydratwasser an die Schwefelsäure ab und der Äther destillirt über. Das hiebei frei werdende Schwefelsäurehydrat (aus der Weinschwefelsäure) theilt sich in das Wasser der verdünnten Schwefelsäure und führt sie aus dem Zustand der größern Verdünnung wieder in den von Schwefelsäure mit 3—4 At. Wasser zurück. Mit dieser kommt aber fortwährend freier Alkohol in Berührung auf dessen Kosten wieder neue Weinschwefelsäure gebildet wird, so daß nach und nach aller freier Alkohol in Äther und Wasser verwandelt wird. War anfangs ein überwiegendes Verhältniß von Alkohol gegenwärtig, so destillirt zuerst der Überschuß desselben unverändert, dann Wasser, zuletzt Äther ab. Strömt nun zu dem siedenden Gemisch, dessen Temperatur bis auf 140° (Mitscherlich) steigt,

fortwährend Alkohol, so destillirt blos Äther und Wasser über. Von Mitscherlich (d. Lehrb. d. Ch. 2te Aufl.) wird die Ätherbildung dadurch erklärt, daß die Zersetzung des Alkohols nicht von der Entziehung eines At. Wasser durch die Schwefelsäure, welche sich damit zu verbinden strebe, veranlaßt werde, sondern daß diese Zersetzung des Alkohols und die Verbindung seiner Elemente zu Äther und Wasser nur durch den Contact bei einer Temperatur von 140° hervorgebracht werde, wie mehrere solche Processe sowohl unter organischen, als unorganischen Körpern sich als Beispiele darbieten, wo der eine Verbindung zersetzende Körper keine chemische Veränderung erleidet und sich mit keinem der Zersetzungsprodukte verbindet. Er schöpft diese Erklärungsart aus dem Umstand, daß bei der Aetherdestillation beständig Wasser mit übergeht, daß die Schwefelsäure sich mit diesem W. doch eher verbände, als daß sie solches immer erst aus den Elementen des Alkohols bilde, um damit eine bei der hohen Temperatur sogleich wieder aufgehobene Verbindung einzugehen.

Liebig betrachtet den Äther als das Oxyd eines aus 4 Kohlenstoff und 10 Wasserstoff bestehenden Radikals so, daß der Äther, wie schon oben erwähnt wurde, zusammengesetzt ist aus 4 Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff + 1 At. Sauerstoff, welches Oxyd, nehmlich der Äther, sich mit den Säuren und den Salzbildern zu verbinden vermag. Das Hydrat dieses Oxyds ist nach ihm der Alkohol. Das Radikal (welches übrigens frei für sich darzustellen L. noch nicht gelungen ist) ist mit dem Namen Äthyl bezeichnet worden. Wenn von dem Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure der größte Theil des Äthers abdestillirt ist, ohne daß man neuen Alkohol zufließen läßt, so schwärzt sich der Rückstand in der Retorte bei steigender Temperatur, und hat diese 167° erreicht, so tritt eine Zersetzung der Weinschwefelsäure mit Bildung von schwefliger Säure ein, es entwickelt sich neben wenig Äther und schwefliger Säure Weinöl, ölbildendes Gas und im Fortgang der Destillation geht eine wässerige etwas Essigsäure enthaltende Flüssigkeit über, während sich in dem Rückstand eine harzartige Substanz erzeugt. Es zerfällt nehmlich der größte Theil des Äthers der Weinschwefelsäure in dieser Periode der Destillation ganz in doppelt Kohlenwasserstoff und Wasser, und indem ein Theil des doppelt Kohlenwasserstoffs als ölbildendes Gas entweicht, ein anderer Theil aber sich zu Weinöl verdichtet, das mit Schwefelsäure in Verbindung tretend das sogenannte schwere Weinöl (schwefelsauren Kohlenwasserstoff) darstellt, wird durch partielle Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Schwefelsäure das Weinöl zum Theil in eine harzige Substanz verwandelt, zugleich aber auch ein anderer Antheil des Kohlenwasserstoffs durch die Schwefelsäure gänzlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die Essigsäure, welche in dem Wasser aufgelöst ist, scheint durch Oxydation eines kleinen unzersetzten Antheils Alkohols entstanden zu seyn. Gegen Ende der Destillation geht dann auch etwas concentrirte Schwefelsäure über, bis endlich die Hitze so zunimmt, daß durch den Kohlenstoff der harzigen Substanz die übrige Schwefelsäure völlig zu Schwefel reduzirt wird, der sich im Halse der Retorte subli-

mirt. Die Entwicklung der schwefligen Säure und der Kohlens. dauert bis zu Ende des Processes fort.

Der nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestellte Äther ist mehr oder weniger mit Alkohol und wässerigen Theilen, nicht selten auch mit schwefliger Säure oder Weinöl verunreinigt und muß vor seiner Anwendung als Arzneimittel erst gereinigt werden. Dieß geschieht auf die Weise, daß man zu 12 Theilen des rohen Schwefeläthers in einer verschlossenen Flasche 3 Theile Wasser und 1 Theil Ätzlauge setzt, das Gemenge gut durchschüttelt und der Ruhe überläßt. Der Äther wird jetzt auf der schweren Flüssigkeit schwimmen, von welcher letztern er durch einen Scheidetrichter zu trennen und aus einer Retorte bei gelindem Feuer nach angefügter und gut lutirter Vorlage bis auf den 3ten oder 4ten Theil Rückstand zu rectifiziren ist. Bei großen Quantitäten kann die Rektifikation am vortheilhaftesten aus einer gewöhnlichen Destillirblase geschehen. Hat der rohe, durch Kalilauge gewaschene Äther einen fremden Beigeruch, so ist er mit etwas gepulvertem Braunstein, etwa dem achten Theil seines Gewichts, einige Tage unter öfterm Umschütteln in Berührung zu stellen und dann über wenig Braunstein zu rectificiren. Den rohen Äther über Kohlenpulver und Magnesia abzuziehen, ist nicht zu empfehlen, eben so wenig ist die Entsäuerung desselben mit kohlensaurer Kaliauflösung zweckmäßig, indem bei dem von Zeit zu Zeit nöthigen Öffnen des Glases, um der Kohlensäure einen Ausgang zu verstatten, viel Äther verflüchtigt wird. Der mit dem rohen Äther verbundene Alkohol und das Weinöl gehen in das Wasser über; die schweflige Säure aber wird durch das Kali neutralisirt und das von dem Äther aufgenommene Wasser bei der nachherigen Rektifikation getrennt. Ist der rothe Schwefeläther frei von schwefliger Säure, so setze man ihm in einer geräumigen Flasche blos den 4ten Theil reines Wasser zu, sondere den obenaufschwimmenden Äther durch einen Scheidetrichter ab und unterwerfe ihn sogleich ohne weitere Behandlung mit Kalilauge der Rectifikation. Zuweilen erfolgt, wenn der Äther viel Alkohol enthält, bei Zusatz der angegebenen Menge Wasser keine Trennung des Gemisches in 2 Flüssigkeiten, sondern es bildet Alles eine gleichförmige Auflösung; in diesem Fall muß man unter wiederholtem Umschütteln noch so lange in kleinen Portionen Wasser zusetzen, bis sich die Flüssigkeit bei einiger Ruhe schnell in 2 verschiedene Schichten trennt.

Der gereinigte und rectifizirte Äther hat ein spec. Gew. von 0,730—0,740 und ist zu allen pharmaceutischen Zwecken vollkommen genügend. Er wird am besten in nicht zu großen Flaschen, die noch gut mit Blasen zu verbinden sind, an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Flaschen können in einen Kasten gestellt werden, dessen Zwischenräume mit Moos ausgestopft sind. Beim Einfassen des Äthers trage man die Vorrathsflasche aus dem Keller herauf, um bei Tageslicht einzufassen, damit nicht der Ätherdunst sich in der Nähe des Lichts entzünde.

Der rectifizirte Äther enthält noch etwas Alkohol; um ihm auch diesen noch zu entziehen und absolut rein darzustellen, ist er zuerst mit seinem glei-

chen Volumen Wasser zu schütteln, welches ihm den Alkohol entzieht und auch etwas Äther aufnimmt. Hat er sich nun wieder obenauf angesammelt, so wird er von dem Waschwasser getrennt, und zur Abscheidung des wenigen aufgenommenen Wassers aus einer Retorte über gröblich zerstoßenes Chlorcalcium ⅓ davon bei äußerst gelinder Wärme und beständiger Abkühlung der Vorlage, abdestillirt. Dieser Äther hat jetzt ein sp. G. von 0,713 und ist mit der größten Sorgfalt in starken Flaschen aufzubewahren. Der Rückstand liefert dann bei weiterer Destillation noch gewöhnlichen Äther. Sämmtliche Abwaschflüssigkeiten des Äthers können entweder für sich oder über etwas Kalkhydrat abdestillirt werden, so lange das Übergehende einen Äthergehalt zeigt. Aus dem Destillat scheidet man dann, wie angegeben worden, den Äther ab.

Der Äther ist wasserklar, sehr dünnflüssig, äußerst beweglich, von eigenthümlichem, im höchsten Grade durchdringendem, den Kopf einnehmendem Geruch, starkem, süßlichem und kühlendem Geschmack. Sowohl Geruch als Geschmack ist beim Äther um so reiner, je sorgfältiger er rectificirt wurde. Er ist sehr flüchtig und kocht bei dem gewöhnlichen Luftdruck in einer Temperatur von 28° R. An freier Luft verdunstet er so schnell, daß einige Tropfen davon, auf die Hand gegossen, fast augenblicklich verschwinden, oder wenn sie von einer gewissen Höhe durch die Luft fallen, schon verdunsten, bevor sie den Boden erreichen. Schon wenn Äther aus einer Flasche mit weiter Öffnung in eine andere Flasche, besonders bei warmer Witterung, gegossen wird, dampft er deutlich aus. Wegen seiner großen Flüchtigkeit erzeugt der Äther während seines Verdampfens eine sehr bedeutende Kälte. Sein Dampf, welcher 2¼ mal so schwer, als atmosphärische Luft ist, verpufft, mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gemengt, durch den elektrischen Funken, stellt also Knallluft dar. Seine lichtbrechende Kraft ist sehr stark; wegen der beträchtlichen Atmosphäre von äußerst brennbaren Dämpfen, die der Äther immer um sich her verbreitet, entzündet er sich schon in einiger Entfernung; es wird daher sehr gefährlich, in der Nähe eines brennenden Lichts Äther aus einer Flasche in die andere überzugießen, oder solche Orte, an welchen zufällig Äther verschüttet worden, oder die auf andere Art mit Ätherdunst erfüllt sind, mit einem Lichte zu besuchen. Bei —28 R. fängt er an in weißen, glänzenden Nadeln zu krystallisiren, und bei —35 bildet er eine krystallisirte, weiße, feste Masse. Der Äther röthet weder Lakmus- noch Curcumäpapier. Angezündet verbrennt er mit heller, weißer, bei unvollständigem Luftzutritt Ruß absetzender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Die Produkte seines Verbrennens sind blos Kohlensäure und Wasser. Wird ein Licht der Öffnung der Flasche, die mit Ätherdunst erfüllt ist, genähert, so entzündet sich derselbe und brennt wie Wasserstoffgas stille und ruhig an seiner Oberfläche fort. Befeuchtet man ein Stückchen Zucker mit Aether und legt es auf ein mit warmem Wasser gefülltes Schälchen, so scheint das Wasser ins Aufbrausen zu gerathen, und bei Annäherung eines Lichtes entzündet sich die Oberfläche des Wassers. Eine langsame Verbrennung erfolgt am glühenden Platindraht in der

Davy'schen Glühlampe, wobei eine unangenehm riechende Säure, die sogenannte Lampensäure, entsteht, die keinesweges eine brenzliche Essigsäure, sondern nach Döbereiner (Schweig. Journ. LXIII S. 368) eine Säure eigner Art zu seyn scheint. Die Lampensäure zeichnet sich dadurch aus, daß sie Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen reduzirt und daß sie hiebei in Essigsäure verwandelt wird. Eine langsame Verbrennung scheint selbst tropfbarer Aether mit der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur zu erfahren; denn er wird in einer großen, nur zum kleinsten Theil mit Aether, größtentheils aber mit atmosph. Luft erfüllten, übrigens gut verstopften Flasche längere Zeit aufbewahrt, in Essigsäure und Wasser verwandelt, und dieß erfolgt bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft noch schneller. Der Aether muß daher in ganz angefüllten, nicht allzugroßen Gefäßen aufbewahrt werden. Der Aether ist nicht, wie der Alkohol, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; zur vollständigen Auflösung erfordert er 10 Th. Wasser; bei weniger Wasser sondert sich der übrige Aether wie ein ätherisches Öl als eine besondere, durch das größere Strahlenbrechungsvermögen erkennbare Schicht ab. Auf diese wenige Auflösungskraft des Wassers zum Aether gründet sich die Reinigung desselben von Alkohol durchs Waschen mit Wasser. Auf der andern Seite löst aber auch der Aether den 10ten Theil Wasser auf, der nur durch Abziehen über Chlorcalcium abgeschieden werden kann. Die Auflösung des Aethers kocht bei + 36°, wobei sich der Aether vom W. trennt. Mit dem Alkohol ist der Aether in allen Verhältnissen mischbar; wird 1 Th. Aether in 3 Th. Alkohol aufgelöst, so entsteht der Schwefeläthergeist, die sogenannten hofmännischen Tropfen. Auf den Aether wirkt die Schwefelsäure beim Erhitzen zersetzend ein, wobei Weinöl, Wasser und noch andere Produkte entstehen. Wird indessen wasserfreie Schwefelsäure langsam in Aether geleitet, wobei die Temperatur niedrig gehalten werden muß, so entsteht eine eigene Säure die Aethionsäure auch Aetherschwefelsäure genannt. Diese Säure ist mit der Weinschwefelsäure isomerisch; es findet aber nach Liebig (Ann. d. Phar. XII p. 27) zwischen beiden der Unterschied statt, daß in der Weinschwefelsäure die Schwefelsäure und der Aether noch als solche enthalten daher auch aus derselben wieder in ihrer ursprünglichen Gestalt zu erhalten sind, während man in der Aetherschwefelsäure sowohl Schwefels. als Aether als verschwunden betrachten muß, weßwegen auch die Darstellung beider aus derselben nicht mehr möglich ist. Die Aetherschwefelsäure wird ebenfalls gebildet, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit Alkohol auf ähnliche Weise, wie mit Aether, in Berührung gebracht wird. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt erfährt der Aether eine äußerst heftige Einwirkung, wobei er in Salpetergas, salpetrige Säure, Kohlensäure und Sauerkleesäure verwandelt wird. Setzt man zu einem kalten, ruhigen Gemisch von Salpetersäure und Aether Vitriolöl, so erfolgt heftige Verbrennung. Bringt man in eine große, Chlorgas haltende, möglichst trockne Flasche etwas Aether, etwa ½ bis 1 Drachme und bedeckt ihre Mündung mit Papier, so erheben sich nach wenigen Minuten weiße Dämpfe, und hierauf erfolgt unter viel Absatz von Kohle Explosion mit

Flamme. Mit Aether getränkter Gyps, an der Luft entzündet, brennt kurze Zeit im Chlorgase mit schwacher Flamme und unter Abscheidung von Kohle fort. Wenn Chlorgas in Aether geleitet wird, so entzündet sich jede eintretende Gasblase in dem sich erwärmenden Aether, von welchem ein Theil sich ganz in eine schwarze theerartige Masse verwandelt. Liebig verringerte das Entzünden des Aethers in dem Chlorgas, ohne es jedoch ganz verhindern zu können, dadurch, daß er ihn bis auf —10° C. abkühlte. Nach Berthollet nimmt der Aether an Gewicht zu, an Umfang aber ab, und es trennt sich daraus bei Wasserzusatz eine obere aus Salzsäure bestehende und eine untere ölige Schicht ab. Das rectifizirte Öl besitzt nach Liebig (Ann. d. Ch. et Ph. XLVIII 185) einen eigenthümlichen, aromatischen, dem festen Chlorkohlenstoffe ähnlichen Geruch. Salzs. Gas absorbirt der Aether in großer Menge, das Gemisch gibt dann bei der Destill. leichte Salznaphtha. In tropfbarflüssiger Salzs. ist der Aether auflöslich, läßt sich aber durch zugesetztes Wasser nicht wieder abscheiden; da hingegen der in Essigs. aufgelöste Aether durch Wasser, wie ein ätherisches Öl aus der Auflösung in Alkohol, abgeschieden wird. Der Aether löst mehrere organische Säuren auf, z. B. Sauerkleesäure, Gallussäure ꝛc., so wie die fettigen Säuren. Mit manchen Metallen erfährt der Aether, wenn er mit diesen in verschlossenen Gefäßen in Berührung steht, einige Veränderung, indem essigsaure Salze gebildet werden; es scheint aber, daß dieser Erfolg nur bei einem mit Essignaphtha verunreinigten Aether eintritt. Mit Eisenoxyd zusammengestellter Aether wird mit der Zeit sauer. Kalium und Natrium oxydiren sich in höchst reinem Aether nur sehr langsam. Der Äther löst wenig Kalihydrat auf; die Auflösung ist gelblich, angenehm riechend und etwas sp. schwerer als Äther. Außer Kali und Ammoniak wird kein Alkali oder Erde vom Aether aufgelöst. Mit Aetzkalkerde in Berührung gestellt, nimmt der Äther einen wanzenartigen Geruch an. Er löst mehrere Salze und Chlormetalle auf, und diese Auflösungen erleiden häufig durch Licht oder Wärme eine Zersetzung. Die Auflösung des Eisenchlorids in Äther ist als Arzneimittel gebräuchlich. Brom und Jod lösen sich reichlich in Äther, Schwefel und Phosphor, aber nur in geringer Menge darin auf; die Auflösung des Phosphors in Äther ist officinell. Mit den flüchtigen Ölen und Fetten ist der Äther leicht, zum Theil in allen Verhältnissen mischbar. Der Blausäuredunst wird reichlich von ihm verschluckt. Er ist ferner ein Auflösungsmittel des Kamphers, vieler Harze, mehrerer Pflanzenalkaloide und anderer Pflanzenstoffe mehr. Auf Cautschuck wirkt zwar der Äther schnell ein; es entsteht aber damit keine wirkliche Auflösung, sondern nur eine feine Vertheilung des Cautschucks; denn wenn man etwas von dieser scheinbaren Auflösung auf Körper streicht, welche Flüssigkeiten schnell einsaugen, so dringt zwar der Aether hindurch, nicht aber das Cautschuck, welches auf der Oberfläche zurückbleibt, mithin in Aether nur mechanisch zertheilt war. Mit Zuckersyrup verbindet sich der Aether inniger, als mit Wasser; seine Flüchtigkeit ist in dieser Verbindung bedeutend verringert, so daß er viel schwieriger daraus entweicht. Beim langsamen Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre wird der Aether

gänzlich zersetzt, in der Röhre verdichten sich glänzende Blättchen (Naphthaline), und in der Vorlegflasche sammelt sich ein braunes empyreumatisches Öl nebst etwas Wasser, während gleichzeitig eine große Menge ölbildendes und kohlensaures Gas entweicht, und Kohle in fester Gestalt in der Röhre abgesetzt wird.

Der officinelle Aether muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, Lakmus nicht röthen, nicht nach schweflicher Säure riechen, auch sonst keinen fremden Nebengeruch besitzen. Wenn die zu seiner Darstellung verbrauchte Schwefelsäure selenhaltig war, so bekommt der Aether einen rettig- oder lauchartigen Geruch, der selbst durch Rektification über Kohlenpulver nicht wegzubringen ist. Er muß sich schnell und völlig verflüchtigen und beim Schütteln mit einem gleichen Volumen Wasser in einer Glasröhre keine bedeutende Verminderung erleiden. Ein gut rectificirter Aether mischt sich nach Michaelis (Journal d. Ph. B. XI.) mit gleich viel Terpentinöl, ohne sich wieder zu scheiden oder Wasser oder Alkohol abzusetzen. Das mit Wasser aus dem Copaivabalsam destillirte ätherische Öl löst sich in jedem Verhältnisse im Aether auf; enthält der Aether jedoch noch Wasser und Alkohol, so entsteht blos eine Emulsion ohne eigentliche Auflösung des Öls. Enthält der Aether Weinöl beigemengt, so bleibt dasselbe beim Verdunsten des Aethers im Rückstande. In den Aether geschüttetes kohlensaures Kali darf nicht feucht werden, wenn der Aether wasserfrei ist. Schweflige Säure gibt sich durch den Geruch zu erkennen, so wie nach Saladin (Jour. d. chim. med. 1831 sep. 531) das Jodkalium, wenn von diesem einige Gran in ein Glas voll Aether, der schweflige S. enthält, gethan werden, in einigen Minuten demselben eine gelbe Farbe ertheilt. Freie Schwefelsäure enthaltender Aether röthet Lakmus, braust mit kohlensaurer Kalilösung auf, und die mit ihm geschüttelte Barytlösung gibt einen weißen Niederschlag, den Salpetersäure nicht auflöst. Wittstock (Poggend. Ann. XX. S. 464) bemerkt, daß ein scheinender Aether, welcher durch kein Reagens Schwefels. anzeigt, doch solche bemerklich werden läßt, sobald man kleine Mengen desselben in große Flaschen füllt und diese nur so verstöpselt, daß die atmosphärische Luft einen Zutritt behält. Doch nur in großer Zeitlänge tritt dieser Erfolg ein. Es geht jedoch zuweilen bei der Rectification des Aethers ein kleiner Antheil schweres Weinöl mit über, bleibt im Aether gelöst und zerfällt erst nach längerer Zeit in seine Bestandtheile. Es kann daher die saure Reaktion des Aethers, die nach einiger Zeit erfolgt, von diesem Öl herrühren. Wird ein solcher Aether in Wasser gelöst und die Auflösung erhitzt, so zerfällt das schwere Weinöl sogleich in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und die Auflösung reagirt dann sauer. Mehrere ältere Erfahrungen scheinen es jedoch wahrscheinlich zu machen, daß in die Mischung des mit Schwefelsäure bereiteten Aethers wirklich etwas Schwefel eingeht; denn über den reinsten Aether abdestillirte rauchende Salpetersäure hinterläßt einen Rückstand, der deutliche Spuren von Schwefels. zeigt. Noch gibt Hanock (Edingb. phil. Jour. 1830. July p. 50) als Prüfungsmittel für die Reinheit des Aethers an, daß sich derselbe mit dem reinen destillirten

Lorbeeröl ganz klar vermischen müsse, daß aber, wenn dem Aether nur wenig Wasser oder Alkohol beigemischt sei, eine trübe Mischung beider Stoffe entstehe. Der Aether scheint zwar schon im 13. und 15. Jahrhundert bekannt gewesen zu seyn; die erste bestimmte Vorschrift zu seiner Bereitung gab Valerius Cordus 1544; allein erst durch Frobenius wurde 1741 die Bereitungsweise desselben allgemeiner bekannt, und vorzüglich Fr. Hoffmann trug vieles zu seiner weitern Verbreitung bei.

Das Weinöl, welches sich bei Bereitung des Aethers nach der ersten Methode bildet, wenn der Aether überdestillirt ist (dasjenige Öl, welches den Aether gleich anfangs mit begleitet, scheint nach Liebig vom Fuselöl des Alkohols herzustammen), und die Erhitzung fortgesetzt wird, enthält noch schweflige Säure, Alkohol und Aether, welche durch Waschen mit Wasser daraus entfernt werden können. Dieses Öl ist, wie schon oben erwähnt wurde, eine neutrale Verbindung des Doppelkohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure, welches nach Entziehung des Wassers mittelst der Luftpumpe unter der Glocke neben einer Schale mit Vitriolöl zuerst eine dunkelgrüne Farbe annimmt, der Luft aber ausgesetzt nach einiger Zeit farblos erscheint. Es wird mit dem Namen schweres Weinöl bezeichnet, zum Unterschied von einem andern daraus darzustellenden säurefreien Öl, dem leichten Weinöl, welches reiner condensirter Doppelkohlenwasserstoff ist. Das schwere Weinöl hat einen eigenthümlichen, aromatischen, durchdringenden Geruch; sein Geschmack, anfangs kühlend, wird später der Pfeffermünze ähnlich; es ist wenig löslich im Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, spec. Gew. 1,133. Unter Wasser zerfällt es nach einiger Zeit in leichtes Weinöl, welches sich auf die Oberfläche begibt, und in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, welcher sich auflöst. Erhitzen beschleunigt die Zersetzung. Das schwere Weinöl setzt, mit Basen behandelt, wie bei der Behandlung mit Wasser, leichtes Weinöl ab, und bildet mit ihnen Salze. Wird das durch Erwärmen mit Wasser aus dem schweren Weinöl getrennte leichte Öl mit dem Wasser in eine Schale gegossen und dieselbe an einen kühlen Ort gestellt, so entstehen bei kaltem Wetter binnen 24 Stunden kleine Krystalle mitten in dem Öl von gleicher Natur mit demselben, die demnach festen Kohlenwasserstoff darstellen. Derselbe schmilzt bei einer Temperatur, die wenige Grade über den Siedpunkt des Wassers geht, und verflüchtigt sich in größerer Hitze ohne Rückstand. Er ist in Wasser unauflöslich, löst sich aber in Alkohol und Aether. In der Rothglühhitze zersetzt er sich in Kohle und Kohlenwasserstoff. Der flüssige Kohlenwasserstoff, das leichte Weinöl, von den Krystallen geschieden, besitzt eine blaßgelbe Farbe, ist von etwas dickerer Consistenz, als Mandelöl, bleibt im Schatten undurchsichtig trübe, wird aber in der Stuben- und Sonnenwärme durchsichtig und klar, hat einen eigenthümlich aromatischen Geruch, welcher sich besonders bei Erhitzung oder beim Reiben zwischen den Fingern entwickelt, schmeckt anfangs süß, wie Mandelöl, der Nachgeschmack ähnelt aber sehr dem Geschmack der Benzoesäure und Bernsteinsäure. Es ist leichter, als Wasser, schwerer als Alkohol, in Wasser und Alkohol nicht, aber in Aether

auflöslich; ätherische und fette Öle verbinden sich leicht damit. Kaustische Alkalien bilden damit Seife. Es siedet und destillirt bei + 224 R., macht auf Papier Fettflecken, und verdichtet sich bei Erkältung, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; bei —20 R. hat es die Consistenz eines starken Terpenthins, bei —28° R. ist es starr. Vollkommen von Wasser befreit leitet es die Electrizität nicht, mit Wasser gemengt wird es leitend. Es kommt den fetten Ölen in seinen Eigenschaften sehr nahe, unterscheidet sich aber von ihnen, daß es an der Luft nicht ranzig wird. Bei der Analyse mit Kupferoxyd geben die krystallisirte Substanz und das flüssige Öl sehr nahe dieselben Resultate, und zwar Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie beim ölbildenden Gase. Der ölartig flüssige und der krystallisirte Kohlenwasserstoff sind also unter sich isomerisch mit dem gasförmigen Kohlenwasserstoff. Der neutrale schwefels. Kohlenwasserstoff, das schwere Weinöl ist aus 55,02 Schwefels., 33,05 Kohlenstoff, 5,49 Wasserstoff und 6,11 präeristirendem Wasser zusammengesetzt.

Phosphorhaltiger Aether (Aether phosphoratus) ist eine Auflösung des Phosphors in Aether, die als Arzneimittel angewendet wird. Der Phosphor löst sich aber nur dann in Aether auf, wenn er vorher fein zertheilt mit wasserfreiem über Chlorcalcium rektifizirtem Aether in Berührung gesetzt wird. Fein zertheilter Phosphor ist dadurch zu erhalten, daß man etwa 1 Drachme desselben in einem 3 Unzen Wasser zu halten fähigen Arzneiglas durch behutsames Eintauchen in ein Gefäß mit siedendem Wasser zum Fließen bringt, und nun beide Flüssigkeiten mit einander schüttelt bis zum Erstarren des Phosphors. Von diesem durch Abspühlen mit Alkohol von allem anhängendem Wasser befreiten und schnell zwischen Fließpapier getrockneten Phosphorpulver werden 4 Gran mit einer Unze Aether in einem verschlossenen Glase übergossen an einen kühlen Ort gestellt und öfters damit geschüttelt. Nach einigen Tagen gießt man die Lösung in kleine Gläschen, die bis oben heran anzufüllen sind, verschließt dieselben gut und hebt sie an einem dunklen nicht zu kalten Ort auf. Erwärmung des Gemengs verhindert die Auflösung des Phosphors und bewirkt Oxydation desselben. Gewöhnlicher, nicht über Chlorcalcium rektifizirter Aether löst nur schwierig Phosphor auf, die Unze kaum 2 Gran, da gegentheils 1 Unze des ganz wasser- und alkoholfreien Aethers 5 Gran Phosphor auflösen kann. Der phosphorhaltige Aether ist farblos oder kaum merklich gelb gefärbt, leuchtet im Dunkeln, besonders stark, wenn er auf Zucker getröpfelt, und dieser in warmes Wasser geworfen wird. Sein Geruch ist dem des Aethers gleich, jedoch mit dem der phosphorigen Säure gemischt. Beim Vermischen mit Wasser läßt er Phosphor ausscheiden. Die Auflösung hält sich überhaupt nicht lange unverändert, indem der darin enthaltene Phosphor bald in Phosphorsäure übergeht. Der phosphorhaltige Aether darf deshalb nur auf kurze Zeit vorräthig bereitet werden.

Die Auflösung von 1 Theil Aether in 3 Theilen Alkohol gibt ein sehr beliebtes und allgemein bekanntes Arzneimittel, die sogenannten Hofmännischen schmerzstillenden Tropfen, den Schwefelätheralkohol (Liquor anodynus mineralis Hoffmanni. Spiritus sulphurico-aethereus).

Von der vorzüglichsten Güte wird es erhalten, wenn die Mischung aus 1 Theil gewöhnlichen für sich rectifizirten Schwefeläthers mit 3 Theilen Alkohol von 0,835 sp. G. aus einer Retorte mit anlutirter Vorlage bis auf den 16. Theil des Ganzen betragenden Rückstand überdestillirt wird. Das Präparat ist dann in Gläsern mit wohlpassenden Glasstöpseln an einem kühlen Ort aufzubewahren. Der Schwefelätheralkohol kann aber auch dadurch bereitet werden, daß man der Mischung zur Aetherbereitung noch 3 Theile Alkohol zusetzt, also 1 Theil Vitriolöl mit 4 Th. Alkohol vermischt, und der Destillation so lange unterwirft, als sich im Halse der Retorte ätherhaltige Streifen zeigen, dieselbe aber sogleich beendigt, wenn der schweflige Geruch bemerkt wird. Der Rückstand läßt sich noch öfters auf Schwefelätheralkohol benutzen, wenn man ihm wieder die Hälfte Alkohol zusetzt, und wie vorhin verfährt. Sämmtliches Destillat ist dann mit etwas kohlensaurem Kali oder Kalkmilch zur Entfernung der gewöhnlich anhängenden Säure zu schütteln und dann über den 30ten Theil Bittererde bis auf einen geringen Rückstand zu rektifiziren. Die Destillation läßt sich auch sehr gut in einer Destillirblase vornehmen; der Hut der Blase muß aber, damit ihn die Dämpfe nicht etwa abwerfen, was zuweilen geschieht, mit einem Gewicht beschwert werden. Es findet bei dieser Destillation derselbe Vorgang statt, wie bei der Bereitung des Aethers, nur daß der gebildete Aether von dem zuerst übergegangenen Alkohol sogleich aufgelöst wird und daher nicht eine abgesonderte Schicht in der Vorlage darstellt. Die nachfolgende Behandlung mit Kali und Rektifikation hat den Zweck, das noch bei dem Präparat befindliche Wasser abzuscheiden. Der Schwefelätherweingeist besitzt ein sp. G. von 0,825 bis 0,830, hat einen starken angenehmen ätherartigen Geruch, einen anfangs kühlenden, alsdann feuerigen, eignen gewürzhaften Geschmack, ist flüchtiger als Alkohol, röthet Lakmus nicht und hinterläßt beim Verdampfen keinen Rückstand. Mit zwei oder mehreren Theilen Wasser ist er ohne Zersetzung mischbar; wird er aber in einem Glas mit der gleichen Menge Wasser geschüttelt, so entstehen 2 Schichten, wovon die obere aus ⅔ des Aethers mit wenig Alkohol und Wasser besteht, die untere Schicht aber den Alkohol mit nur wenig Aether enthält. Durch Schütteln des Schwefelätheralkohols mit einer concentrirten Auflösung des essigsauren Kalis in Wasser scheidet sich der Aether völlig, auf dem Gemisch schwimmend, aus. Beide Schichten sind leicht durch eine mitten zwischen ihnen hindurchgehende häutchenähnliche Fläche zu unterscheiden.

Ein gehörig bereiteter Schwefelätheralkohol darf nicht schweflig riechen, kohlensaures Kali nicht feucht machen und muß, mit gleichen Theilen Liq. kali acetici geschüttelt, den 4ten Theil seines Volumens Aether aus sich absondern, der auf der Flüssigkeit schwimmt.

Alcohol. Weingeist.

Der Alkohol wird blos im Processe der geistigen oder Weingährung gebildet, die durch eine Zersetzung, welche der Zucker in Berührung mit Ferment

und Wasser bei einer gewissen Temperatur erfährt. Der Zucker, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, zerfällt hiebei in zwei neue Produkte, den Alkohol und die Kohlensäure, von denen der Alkohol in innigen Verbindung mit dem Ganzen der gegohrnen Masse beharrt, die Kohlensäure aber größtentheils gasförmig entweicht. Eine Auflösung von ganz reinem Zucker in Wasser geht nie in die geistige Gährung über, sondern schimmelt und zersetzt sich zu einem unschmackhaften Schleime; es ist also die Einwirkung des Ferments durchaus erforderlich, wenn Gährung erfolgen soll. Ferner ist zu derselben erforderlich, daß der Zucker in einer gewissen Menge Wasser aufgelöst sey; denn bei zu wenig Wasser, d. h. bei einer concentrirten Zuckerauflösung, tritt entweder keine Gährung ein, oder sie hört bald auf, da der sich bildende Alkohol vermöge seiner Concentrirung die Gährungskraft des Ferments aufhebt, noch ehe aller Zucker zersetzt ist; aber auch zu sehr verdünnte Zuckerauflösung geht eher in eine andere, als in die geistige Gährung über. Es ist endlich zur Entwicklung und zum Fortgang der Gährung eine angemessene Temperatur erforderlich, die nicht unter + 8° und nicht über + 24° R. gehen darf; am günstigsten scheint der Weingährung eine Temperatur von + 15° bis + 20° zu seyn. Übrigens geht auch die Gährung um so regelmäßiger vor sich, je weniger die Temperatur an dem Orte, wo sich die gährende Flüssigkeit befindet, wechselt; nur diesem Umstande kann man es zuschreiben, daß der Wein in einigen Kellern besser, als in den andern werden soll. Große Massen gähren besser und vollständiger, als kleine, wahrscheinlich wegen der beträchtlichern Temperaturerhöhung, die durch die Gährung in der größern Masse entsteht, und welche durch die umgebende kältere Atmosphäre nicht so schnell entzogen werden kann; einige Tropfen Most, die in einem Glase stehen bleiben, gehen nicht in die geistige Gährung über. Das vorzüglichste Ferment sind die Hefen, welche sich aus gährendem Moste, oder in noch größerer Menge aus gährendem Biere ausscheiden. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, Auspressen und Trocknen der Hefen wird das Ferment, auch Gährungsstoff genannt, möglichst rein dargestellt. In diesem Zustande zeigt es weder saure noch alkalische Eigenschaften, ist geschmacklos, in Wasser, so wie in Alkohol unauflöslich. In den frischen Hefen bildet das Ferment mit Wasser ein Hydrat, d. i. eine gelblichweiße, klebrige, mehlartige, unter dem Mikroscop aus kleinen durchsichtigen Kügelchen sich darstellende Masse. Durch Kochen mit Wasser, desgleichen durch Behandlung mit Alkohol durch starke Säuren, selbst durch concentr. Essigsäure wird die gährungsfähige Wirkung des Ferments vernichtet; dagegen schwache Säuren, z. B. Kohlens. verdünnte Pflanzens. dieselbe verstärken. Im feuchten Zustande fault das Ferment, gleich andern thierischen Stoffen.

Zur geistigen Gährung sind nun außer der reinen Zuckerauflösung auch alle solche Flüssigkeiten geschickt, welche nebst Zucker Ferment oder einen solchen Stoff enthalten, der bei Luftzutritt in denselben überzugehen fähig ist. Dieß ist der Fall bei allen süßen Pflanzensäften, z. B. des Saftes der Trauben der Johannisbeeren, der Äpfel, der Birnen rc. Aber auch die Aufgüsse der

stärkmehlhaltigen Pflanzenstoffe und die Absüde der Getreidearten gehen in die geistige Gährung über, in so fern sie neben dem Stärkmehl auch Kleber oder einen diesem ähnlichen Stoff enthalten, welcher zuerst das Stärkmehl in Zucker verwandelt. Der Zutritt der atmosphärischen Luft ist zu der mit Ferment versetzten Zuckerauflösung, um in die Gährung überzugehen, nicht nöthig, dagegen aber der Saft der Trauben und anderer süßen Pflanzensäfte nur bei Zutritt der Luft in die geistige Gährung überzugehen vermögen. Der in einer von Sauerstoff gänzlich freien Atmosphäre ausgepreßte Traubensaft bleibt in einer Glasglocke voll Wasserstoffgas über Quecksilber unverändert, so bald aber eine kleine Menge atmosphärische Luft eingelassen wird, tritt die Gährung in der ganzen Menge Traubensaft ein. Die Pflanzensäfte enthalten noch nicht völlig ausgebildetes Ferment, aber einen dem Ferment sehr ähnlichen (kleberartigen) Stoff, der durch Aufnahme von wenig Sauerstoff in Ferment übergeht, und nun zur Erregung der Gährung geschickt wird. So wie nun diese Umwandlung des kleberartigen Stoffs in Ferment erfolgt ist, geht die Gährung, ohne daß weiter Luftzutritt nöthig ist, bis zu Ende fort, und während derselben scheidet sich das jetzt unauflöslich gewordene Ferment als Hefe ab. Statt der atmosphärischen Luft kann auch das kohlensaure Gas die Gährung einleiten, von welcher Gasart die gährende Flüssigkeit ihr gleiches Volumen verschluckt. Wahrscheinlich gibt in diesem Falle die Kohlensäure Sauerstoff an das sich bildende Ferment ab, und wird zu Kohlenoxydgas reduzirt. Soll die Gährung gehörig ausfallen, so muß die Menge des Ferments zu der des Zuckers in einem angemessenen Verhältniß stehen; bei überschüssigem Zucker bleibt ein Theil desselben unzersetzt, bei zu viel Ferment disponirt dieses die gegohrne Flüssigkeit zur Essig- oder fauligen Gährung, wenn die Flüssigkeit nicht zur rechten Zeit vom Ferment getrennt wird. Das Ferment löst sich in der zuckrigen Flüssigkeit nicht eigentlich auf, sondern leitet die Gährung blos durch seine Berührung als fester Stoff ein. Die geistige Gährung erscheint als ein galvanischelektrischer Proceß eigener Art, in welchem das Ferment, in dem der Stickstoff vorwaltet, mit dem Zucker, in welchem der Kohlenstoff vorwaltet, in Gegensatz tritt, so daß der Zucker in einen Stoff (Alkohol) zerfällt, in welchem der Wasserstoff, und in einen andern (Kohlensäure), in welchem der Sauerstoff die Oberhand hat. Doch scheint das Ferment selbst durch den Gährungsproceß wenig oder keine Veränderung zu erfahren.

Die Erscheinungen, welche die geistige Gährung begleiten, sind folgende: Die gährende Flüssigkeit geräth in eine innere Bewegung, die auch bei großen Massen durchs Ohr wahrgenommen wird; sie wird, wenn sie auch früher noch so klar war, trübe, undurchsichtig, indem sich ein Theil des aufgelösten Ferments in starrer Form abscheidet; sie verändert die Farbe und nimmt an Temperatur zu. Es entwickeln sich viele Luftblasen, die, sich an das Ferment hängend, allmählig in größere Bläschen zusammenfließen und in der gährenden Flüssigkeit eine regellose Bewegung hervorbringen, indem die genannten Theilchen, von den anhängenden Gasbläschen getragen, bald auf der Ober-

fläche der Flüssigkeit schwimmen, bald darauf aber, nachdem die Gasbläschen in die Atmosphäre entwichen sind, ihrem specifischen Gewicht folgend, sich wieder zu Boden senken. Von dieser Gasentwicklung rührt auch das Zischen und Schäumen der gährenden Masse her, deren Temperatur oft bis auf + 25° R. dabei steigt. Das entwickelte Gas ist kohlensaures Gas, enthält aber etwas Alkohol aufgelöst. Die emporgehobenen starren Theile bilden, wenn sie in großer Menge vorhanden sind, auf der gährenden Flüssigkeit eine schwimmende Kruste, welche häufig von dem sich entbindenden kohlens. Gas durchbrochen wird. Da zuckerige Flüssigkeiten schon an und für sich mehr oder weniger zähflüssig sind, und es durch zugleich mit aufgelösten Schleim, Gummi, Stärke rc. noch mehr werden, so werden sie von der entweichenden Kohlensäure auf der Oberfläche zu Blasen ausgedehnt, welche nicht selten als Schaum die Mündungen der Gefäße übersteigen, und einen großen Theil des unauflöslichen Ferments mit sich führen. Diese Erscheinungen nehmen durch eine gewisse Zeit zu, erreichen den höchsten Grad; dann nehmen sie allmählig ab; der Schaum, der die Gasblasen verloren hat, senkt sich mit den ausgeschiedenen festen Theilen zu Boden, bildet die Hefe, und die Flüssigkeit wird wieder klar, oft klärer, als sie vor der Gährung war. Der süße zuckerartige Geschmack ist jetzt verschwunden; dagegen hat die Flüssigkeit einen angenehmen spirituösen Geschmack, einen eigenen geistigen Geruch und berauschende Eigenschaften erhalten. Der gegohrne Traubensaft gibt nun den eigentlichen Wein, der Saft der Aepfel den Aepfelwein (Cider), der Honig den Meth rc., welche gegohrne Flüssigkeiten zwar in ihren Eigenschaften vielseitig verschieden sind, jedoch alle darin miteinander übereinkommen, daß sie einen gemeinschaftlichen Bestandtheil, den Alkohol, enthalten, der ihnen die berauschende Beschaffenheit ertheilt. Der Alkoholgehalt ist in den gegohrnen Flüssigkeiten um so größer, je mehr der Zuckergehalt vor der Gährung in ihnen betrug. Wenn die gegohrnen Flüssigkeiten unverändert bleiben sollen, so müssen sie nach vollendeter Gährung von den Hefen abgezogen werden, da sie sonst durch fernere Einwirkung derselben in die saure Gährung übergeführt werden würden.

Bei jeder geistigen Gährung finden die vor angeführten Erscheinungen mehr oder weniger statt. Am deutlichsten läßt sich diese Gährung beobachten, wenn man 5 Theile Zucker in 20 Th. Wasser auflöst, 1 Theil frisches Ferment (Hefen) hinzusetzt und das Gemenge bei 15—20° R. sich selbst überläßt. Nach beendigter Gährung ist der Zucker gänzlich in 48,80 Kohlensäure und 51,20 Alkohol verwandelt worden. Ganz klare Zuckerauflösungen gähren jedoch langsam, weil das Ferment sich bald zu Boden setzt; vermengt man dieses aber zuvor mit gepulverter Holzkohle, so erhält es sich in der Flüssigkeit stets schwimmend, und die Gährung geht ununterbrochen von statten (Döberlin Schw. J. LXIII S. 475). Zuweilen wird die Gährung dadurch unterbrochen, daß, vorzüglich bei dicklichen Flüssigkeiten, diese leicht überschäumen, wo durch den Schaum das Ferment mit fortgeht. Durch gutes Durchschütteln der Flüssigkeit kann sie aber wieder belebt werden, weil dadurch die schon abgelagerte Hefe mit den Zuckertheilen in neue Berührung kommt. Metallene

Gefäße äußern auf den Fortgang, so wie auf die Erregung der Gährung einen merkwürdigen Einfluß. Boucharlat (Journ. d. Pharmac. 1833 7. Bd. p. 457) fand, daß zwar die Gährung eines Gemengs von Zucker, Wasser und Hefen in bleiernen Gefäßen begann, aber bald aufhörte; in eisernen einen langsamen und unregelmäßigen Gang hatte, in kupfernen oder messingenen aber selbst nach mehrtägiger Berührung sich nicht der geringste Anschein von Weingährung bemerkbar machte. Mit großen Massen trat zwar die Gährung in kupfernen und messingenen Gefäßen ein, aber sie hörte bald wieder auf. Dieser Stillstand konnte nicht der Aufnahme von Kupfersalzen zugeschrieben werden; denn Kaliumeisencyanür zeigte in der Flüssigkeit keine Spur davon an. Die geistige Gährung wird gehindert oder aufgehoben durch die Entfernung der zur Gährung gehörenden Bedingungen, folglich durch gänzliche Abschließung des Luftzutritts (bei Fruchtsäften), durch Frostkälte, durch Siedhitze, dann vorzüglich durch Wirkung auf das Ferment, indem man dieses entweder entfernt oder so verändert, daß es sein Gährung erregendes Vermögen verliert. Dahin gehört das Kochen des Mostes, der Zusatz von Schwefelsäure oder schwefliger Säure, von welcher schon einige Blasen, die man in Most streichen läßt, hinreichen, dessen Gährung zu verhüten, oder das bekannte Mittel, das Schwefeln oder Einschlaggeben, welches gleichfalls auf der schwefligen S. gegründet ist. Das entstandene schweflig. Gas verdrängt die atmosphärische Luft aus den Fässern, verbindet sich allmählig mit der Flüssigkeit und tödtet ihr Ferment entweder zum Theil oder ganz. Ausdünstung des Chlorkalks, so wie $\frac{1}{500}$ seines Gewichts, in Traubenmost gerührt, verhindert dessen Gährung; am meisten gährungsvernichtend zeigt sich aber Aetzsublimat und arsenige Säure. Schwefelblumen bewiesen sich gleichfalls als gährungshemmend und das ätherische Öl des gelben Senfs hindert nicht allein die Gährung des Traubenmostes, sondern hemmt auch die bereits angefangene.

Aus allen Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung überstanden haben, aber noch nicht in die saure übergegangen sind, läßt sich durch Destillation eine klare, farbenlose, tropfbare Flüssigkeit abscheiden, welche man Weingeist oder Alkohol nennt, die aber noch mit andern flüchtigen Stoffen, vorzüglich mit viel Wasser verbunden ist, und erst durch öfteres Abziehen reiner und wasserfreier dargestellt werden muß. Die mancherlei alkoholhaltigen Destillate, welche aus solchen geistigen Flüssigkeiten darzustellen sind, führen den gemeinschaftlichen Namen Branntwein, mit dem Beinamen derjenigen Substanz, aus welcher sie destillirt wurden. So heißt z. B. der aus Wein destillirte Weinbranntwein, der aus Getreide dargestellte Getreidbranntwein ꝛc. In den Weinländern bedient man sich zur Darstellung des Branntweins der Weinhefe von gutem Weine, so wie der in Gährung versetzten Weintrestern. Die Weinhefe wird nicht selbst hiezu verwendet, sondern der noch in Menge mit ihr vermengte Wein, da niemals der ganze Wein klar von der Hefe abgelassen werden kann. Dieses Gemenge wird ohne weiteres der Destillation übergeben, die jedoch mit Vorsicht geleitet werden muß, um das Brandigwerden der Hefentheile zu ver-

hüten. Um aus den Weintrestern Branntwein (Franzbranntwein) darzustellen, werden die Weintrestern nicht zu scharf ausgepreßt, dann in die geistige Gährung versetzt, und sogleich nach deren Vollendung mit der nöthigen Menge Wasser auf die Blase gebracht. Der Obstbranntwein, vorzüglich von Zwetschgen und Kirschen, welche zu dem Zwecke zerstampft werden, kann, wenn das Obst sehr reif und zuckerreich ist, an Reinheit und Annehmlichkeit des Geschmacks dem Wein- oder Franzbranntwein gleich kommen, an Stärke ihn sogar übertreffen. Der Arak ist ein aus Reis mit einem Zusatz vom Saft oder des klargestoßenen Kerns der Kokusnüsse bereiteter Alkohol. Die Taffia oder der feine Rum wird durch Destillation aus dem gegohrenen Saft des frisch zerquetschten Zuckerrohrs mit sammt der Schale bereitet, der gewöhnliche Rum aber aus der gegohrnen Auflösung von schwarzem Syrup destillirt. Der meiste Branntwein wird in Deutschland aus dem Getreide und den Kartoffeln bereitet. Vorzugsweise dient hiezu unter den Getreidarten der Rocken (Korn), der den meisten Alkohol liefert. Dieser bekommt gewöhnlich noch einen Zusatz von Malz, das den Vortheil gewährt, die Umbildung des Stärkmehls in Zucker und dann in Alkohol zu befördern. Das Malzen besteht darin, daß das Getreide (gewöhnlich Gerste) durch Befeuchtung mit Wasser zuerst in eine anfangende Keimung versetzt, und diese dann durch Austrocknung gehemmt wird. Die frische Gerste besteht blos aus Kleber, Stärkmehl, etwas Schleim und sehr wenig Schleimzucker. Durch das Malzen hat die Gerste einige Veränderungen erlitten, wie das weißere, leichter zerreibliche Korn und der süßere Geschmack lehren. Ein kleiner Theil Stärke ist dabei in Zucker verwandelt, der Kleber aber zum Theil als Keim ausgeschieden, zum Theil aber in seiner Mischung verändert und in eine eigenthümliche Substanz (Diastace genannt) verwandelt worden, welcher die Eigenschaft zukommt, den innern auflöslichen Theil des Stärkmehls bei längerer Einwirkung ganz in Gummi und Zucker zu verwandeln (S. Amylum). Das geschrotene Korn wird nun mit einem Zusatz von Malz, oder auch ohne diesen, in dem Maischbottich anfangs nur mit laulichem, dann allmählig mit wärmerem Wasser übergossen, wobei der Arbeiter mit den Fingern des hineingesteckten entblößten Arms alle entstehenden Klümpchen zu zerdrücken hat. Dann wird zur völligen Erweichung nach und nach heißes W. hinzugegossen und mit hölzernem Rührzeug eingemengt; darauf wieder laues, so daß die nöthige Quantität der Flüssigkeit und durch Abkühlung eine Temperatur von 30° bis 40° R. erreicht wird. Jetzt ist die nöthige Quantität Hefe (am kräftigsten wirkt Oberhefe von Braunbier) etwa $\frac{1}{32}$ zuzusetzen, wo dann die Gährung in dem Gemenge eintritt. Bei warmer Witterung dauert dieselbe nur 12—24 Stunden, in kühler jedoch mehrere Tage. Man muß die Vollendung der Gährung ganz abwarten, ehe man das Gut in die Blase bringt, und durch Verschließung des Maischbottichs mit einem Deckel und Stellung desselben an einen kühlen Ort den Übergang in die saure Gährung verhüten. Die Beendigung der Gährung läßt sich daran erkennen, daß die Maische zu schäumen aufhört, und die obenstehende Flüssigkeit sich klärt. Damit die Maische nicht

in der Blase anbrenne, wird der Helm nicht sogleich aufgesetzt, sondern die Maische bis nahe zum Kochen mit einem hölzernen Spatel umgerührt, dann aber der Blasenhut schnell aufgesetzt, die Fugen gehörig verklebt, und die Destillation bei zweckmäßiger Regierung des Feuers begonnen. Die Destillation ist zu beendigen, wenn sich die übergehende Flüssigkeit nicht mehr mittelst eines brennenden Spahns entzünden läßt; was später folgt, ist ein unschmackhaftes W. Das Destillat, Lutter genannt, ist noch sehr wässerig, trüb und von unangenehmem Geschmack. Eine 2te Destillation desselben (zu Wein machen genannt) liefert nun den Branntwein, der farblos ist und mehr Alkohol enthält. Man nimmt zuweilen bei dieser 2ten Destillation die zuerst übergehenden Portionen (Vorlauf), die geistiger, als die nachfolgenden sind, besonders weg, und destillirt dann das noch folgende bis zur Wässerigkeit zu gemeinem Branntwein.

Die Kartoffeln, welche zur Branntweinerzeugung dienen sollen, sind vorher am besten im Wasserdunste zu kochen, dann mit Zusatz des 12. Theils an Malz nebst der nöthigen Menge Wasser derselben weitern Behandlung, wie das Korn zu unterwerfen.

Beim Einmaischen des Getreidschrotes, so wie der Kartoffeln, wirkt, durch die höhere Temperatur begünstigt, der Kleber auf das Stärkmehl, dieses in Zucker verwandelnd, der nun durch den Gährungsstoff in Alkohol umgeändert wird. Der Zusatz von Malz zum Getreide ist nicht nothwendig, da die geistige Gährung auch im bloßen Getreideschrot eintritt; er gewährt jedoch den Vortheil, daß die im Malz enthaltene Diastace die Verwandlung des Stärkmehls in Zucker vollständiger bewirkt. Dagegen ist der Zusatz des Malzes oder doch wenigstens des Getreidschrotes bei den Kartoffeln durchaus erforderlich, da den Kartoffeln der Kleber mangelt und das Stärkmehl derselben sonst nicht in Zucker übergehen würde. Nach Dubrunfaut (Schw. Jour. 34. 459) erhält man 0,32 mehr Branntwein, wenn man zum Einmaischen des Kornschrotes sehr hartes, viel kohlensaure Kalkerde enthaltendes Wasser nimmt, als wenn man dazu weiches, reines Wasser verwendet. Nach ihm liegt der Grund davon darin, daß der Kalk die während der Gährung gebildete Essigsäure sogleich neutralisirt, und dadurch die Masse immer in dem für die geistige Gährung geeignetsten Zustande erhält.

Der aus den verschiedenen Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung erlitten haben, abgezogene Branntwein, ist noch bald mehr, bald weniger mit andern Stoffen, wie z. B. kleinen Mengen von Essigsäure, einem flüchtigen Öl ꝛc. verunreinigt, und jede Sorte charakterisirt sich durch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Dieser besondere Geruch und Geschmack kommt bei dem Kirschgeist und im mindern Grade auch bei dem Zwetschgenbranntwein von dem blausäurehaltigen Öl aus den Kernen, bei dem Korn-, Erdäpfel- und Weinbranntwein von dem Fußelöl, von welchem vorzüglich der Korn- und Kartoffelbranntwein das meiste und übelriechendste enthält. Im Wein- und Franzbranntwein, der einen lieblichen rheinweinartigen Geruch und Geschmack besitzt, ist am wenigsten Fuselöl enthalten; auch selbst der aus

reinem Wein abgezogene Branntwein enthält etwas davon, wenn die Destillation nicht sehr sorgfältig geleitet wurde. Der Getreidebranntwein enthält am meisten Essigsäure und zuweilen vermöge derselben etwas Kupfer aufgelöst, jedoch nur so wenig, daß es der Gesundheit wohl nicht schädlich seyn kann. Der Kartoffelbranntwein hat gewöhnlich neben dem Fuselgeruch noch den nach Kümmel, welchen die Branntweinbrenner zusetzen, um jenen mehr zu verstecken. Beim Ausgießen zeigt er sich etwas zähflüssiger, als Kornbranntwein, soll auch zuweilen nach und nach zu einer dicklichen zähflüssigen Masse werden, wenn er tropfenweise aus dem Fasse läuft und der Luft blos gestellt bleibt; überhaupt darf der Kartoffelbranntwein nicht alt werden. Beide Sorten, der Korn- und Kartoffelbranntwein, werden auch öfters mit scharfen Pflanzenstoffen, z. B. Pfeffer, Paradieskörnern u. m. a. versetzt, um ihnen einen beißenden Geschmack mitzutheilen, der die Geistlosigkeit ersetzen soll. Ein solcher Branntwein schmeckt dann anhaltend beißend, indem er zugleich eine auffallende Trockenheit im Munde verursacht; auf der Haut, worunter aber nicht die abgehärteten Hände zu verstehen sind, eingerieben, bewirkt er ein merkliches Brennen. Der Kornbranntwein ist eine helle, dünne, farblose (gewöhnlich aber etwas gelbliche), erwärmt entzündliche Flüssigkeit, von eigenartigem starkem mehr oder weniger fuselartigem Geruch und bald vorübergehendem reizendbrennenden Geschmack, gibt geschüttelt viel, aber schnell zerplatzende Bläschen (perlt), bildet, wenn man ihn hoch herab in ein Glas gießt, durch angehäufte Bläschen, einen nicht gleich wieder verschwindenden Zirkel, und ein wenig zugetröpfeltes Öl sinkt nur langsam darin zu Boden. Der aus mulstrigem oder mussigem Korn gebrannte Branntwein hat einen noch weit unangenehmern Geruch und Geschmack, als der mit Fuselöl verunreinigte. Ein guter Branntwein muß wenigstens ½ seines Gewichts Alkohol enthalten. Den Alkoholgehalt zeigt das spec. G. des Branntweins, der um so größer ist, je geringer dasselbe ausfällt, da der Alkohol ein geringeres sp. Gew. besitzt, als das Wasser. Die sogenannten Branntweinwagen zeigen den Alkoholgehalt eines Branntweins nach Procenten an; um aber ein genaues Resultat zu bekommen, muß die zu prüfende Flüssigkeit auf denselben Temperaturgrad gebracht werden, bei welchem jene angefertigt wurden. Das Fuselöl, welches die gewöhnlichen Branntweine stets begleitet, zeigt, je nach den verschiedenen Stoffen, von denen es herstammt, einige abweichende Eigenschaften. Die Erzeugung dieses Öls scheint nach Hensmann (Denkschrift über die geistigen Flüssigkeiten) mit der Säuerung in einem gewissen Verhältnisse zu stehen; denn diejenigen Branntweine, welche am reichhaltigsten an Essig sich zeigten, waren am ärmsten an Öl. Die Entstehung des Fuselöls scheint durch die Gährung bedingt zu seyn, da Alkohol und diese ölige Substanz in gewissen Beziehungen stehen; denn die gegohrne Flüssigkeit gibt um so weniger Alkohol, je mehr sich Öl erzeugt, und umgekehrt. Das Fuselöl erhält man als eine gelblichweiße, oft grünliche, fettige Substanz auf den wollenen Tüchern, welche beim Abziehen der Getreidmaische in den in die Vorlage gehenden Trichter gelegt werden; es schwimmt auch oben auf, wenn man die Rück-

stände der Rectification von Branntwein mit Wasser vermischt, und scheidet sich als ein weißer Absatz aus schwachem Branntwein in der Kälte ab. Durchs Filtriren mittelst eines baumwollenen Dochts wird es wasserhell, färbt sich an der Luft nicht, hat einen Geruch, der, ohne stinkend zu seyn, doch das Nervensystem unangenehm berührt, einigermaßen mit dem der Blausäure verglichen werden kann und mit demjenigen übereinkommt, welchen der nicht rektifizirte Korn- oder Kartoffelbranntwein zeigt; einige Tropfen davon zu einer großen Menge reinen Alkohol gethan, machen ihn ganz fuselig. Um dem gewöhnlichen Branntwein das Fuselöl zu entziehen, sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden. Öfteres Rektifiziren des unreinen Branntweins und jedesmalige Verdünnung des Destillats von der neuen Destillation entfernt das Fuselöl zwar größtentheils, indem es in dem Destillirgefäß zurückbleibt, doch ganz wird es nicht von dem Alkohol getrennt. Nach Heusmann gewährt das Aetznatrum einen sehr guten Erfolg; es entfernt nicht nur das Öl, sondern bindet auch die im Branntwein enthaltene Essigsäure. Auf 3 Pinten Branntwein nimmt man 2 Drachmen kohlens. Natrum, löst diese in 1½ Pinten Wasser auf und versetzt es durch Zusatz von etwas mehr, als sein doppeltes Gewicht Aetzkalk im ätzenden Zustande. Diese Mischung wird dem Branntwein zugesetzt und nach 24 Stunden, während welcher Zeit das Ganze öfters umzuschütteln ist, zur Destillation geschritten. Schütteln des Branntweins mit Mandelöl oder Abdestilliren desselben über ausgepreßten Mandeln entfernen ebenfalls das Fuselöl. Im Winter scheidet sich das Öl, da es in der Kälte nur wenig im Branntwein auflöslich ist, größtentheils als Bodensatz aus, und kann dann daraus entfernt werden. Ein schon längst von verschiedenen Liqueurfabrikanten angewandtes und neuerdings von Meurer (Pharm. Central-Bl. 1832. S. 794) empfohlenes Mittel zur Entfuselung des Branntweins ist die Milch, die man dem zuerst in die Blase geschütteten Branntwein zusetzt, und dann den Spiritus abdestillirt. Zweckmäßig ist es hiebei, in die Blase etwas Stroh einzulegen, damit nicht der gebildete Käse sich am Boden anlege und ein Anbrennen veranlasse. Andere Reinigungsmittel, wie z. B. Zusatz von Schwefelsäure, Chlorkalk, mangansaures Kali ꝛc., zerstören zwar immer einen Theil des im Branntwein enthaltenen Fuselöls, theilen aber dem abzudestillirenden Alkohol, in welchem sie sich auflösen, entweder einen andern Geruch und Geschmack mit, oder erzeugen auch neue Substanzen, die mit dem Alkohol in Verbindung treten oder ihre Wirkung ist nicht energisch genug, um sie mit Vortheil anwenden zu können. Es bleibt daher nach den Erfahrungen Chryselius (Central-Blatt 1835. S. 826—830) die vegetabilische Kohle immer noch das beste Mittel zur Entfuselung des Branntweins und geht der thierischen Kohle in dieser Eigenschaft bedeutend vor. Die Lindenkohle, welche von jeher zur Reinigung des Branntweins als die beste empfohlen worden, weil sie im Angriff zart und weich ist, eignet sich allerdings vorzüglich zu diesem Zweck; wenn aber inzwischen jede andere Pflanzenkohle (ihr Ursprung, d. h. die Holzart sey, welche sie wolle) nach Regeln ausgeglüht wird, so ist der Unterschied so gering, daß er nicht weiter

zu berücksichtigen ist. Fein gepulverte Kohle behauptet einen großen Vorzug vor der gröblich zerstoßenen; denn sie reinigt schöner und schneller, und die Ausklärung geht besser von statten. Es ist nachtheilig, die Kohlen, welche zur Reinigung des Branntweins bestimmt sind, gar zu sehr auszuglühen, z. B. 18 Pfund derselben bis auf 1 Pfund verbrennen zu lassen, wodurch nur denselben eine uns unbekannte Kraft entzogen wird. Am zweckmäßigsten bleibt es von 18 Pfund $\frac{5}{6}$ Theile zu verbrennen, daß demnach 3 Pfund (bis höchstens $3\frac{3}{4}$ Pfund) übrig bleiben, welche dann sogleich durch einen Dämpfer verlöscht werden. Die Annahme, daß die Kohlen so lange zu glühen sind, bis keine Flamme mehr erscheint, erscheint als unrichtig; denn so wie sich keine Holzart der andern gleich ist, so ist dieß auch bei den Kohlen stets der Fall, und manche geben, wenn sie zusammengedrängt liegen, (wie es auch seyn muß) immer noch Flamme, wenn dieselben schon längst zur Reinigung reif und gut gewesen sind. Vor dem Stoßen müssen die Kohlen in einem Siebe so lange geschwenkt werden, bis sie von aller anhängenden Asche frei sind; denn diese theilt dem Branntwein einen unangenehmen beißenden Geschmack mit. Das Anfeuchten der Kohlen beim Stoßen ist zweckwidrig; denn je trockner sie sind, je besser ist es. Weizenbranntwein reinigt sich besser, als Kornbranntwein; um aber 1 Eimer Kartoffelbranntwein nur aus dem Gröbsten zu reinigen, bedarf es wenigstens 10 Pfund Kohlenstaub, und wenn dieses gereinigte Getränk dann 2—3 Monate lagert, so ist Reinigung vergebens gewesen. Gereinigter Getreidebranntwein bleibt Jahre lang unverändert.

Zur Entfuselung des Getreid-Branntweins ist $\frac{1}{32}$ Kohlenpulver gewöhnlich hinreichend; man setzt dieses dem Branntwein auf dem Fasse zu, schüttelt das Ganze gut um, und wenn eine Probe des Branntweins, zwischen den Fingern gerieben, keinen Fuselgeruch mehr verbreitet, trennt man den Branntwein von dem Kohlenpulver durch einen Spitzbeutel und spült das auf demselben zurückbleibende Pulver mit etwas Wasser aus. Die Reinigung des Branntweins kann auch auf der Blase selbst vorgenommen, und derselbe über das Kohlenpulver abdestillirt werden; doch geht bei nicht vorsichtig geleiteter Destillation leicht wieder etwas Fuselöl mit über.

Das jeder Branntweinsorte eigenthümliche Aroma soll sich an dem mehremale rektifizirten Branntwein immer noch erkennen lassen, wenn man ihn zwischen den Händen reibt oder mit ein wenig Vitriolsäure vermischt, oder mit vielem lauen Wasser verdünnt. Göbel (Schweig. Journ. LXIII. S. 225) gründet auf die Eigenschaft des Ätzkali, das Fuselöl zu verseifen, so daß es in dieser Verbindung fixirt und daraus durch verdünnte Schwefels. wieder entbunden wird, ein Verfahren, um jede Branntweinsorte auf ihren Ursprung prüfen zu können. Man darf dazu einen Alkohol, der beim Vermischen mit Wasser nicht den mindesten Fuselgeruch mehr wahrnehmen läßt, nur mit etwas in Wasser gelösten Aetzkali (auf 2—4 Loth Alkohol 3—6 Gran Aetzkali) schütteln, und sodann bis auf 1—$1\frac{1}{2}$ Drachmen Rückstand über einer Weingeistlampe in einem Schälchen langsam verdampfen, so wird dieser Rückstand mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Drachmen verdünnter Schwefels. in einem Stöpselgläs-

chen übergossen, beim Umschütteln und Öffnen des Gläschens sogleich den eigenthümlichen Geruch derjenigen Branntweinsorte, aus der er destillirt worden, deutlich bemerken lassen. Bei Prüfung der gewöhnlichen Branntweinsorten ist es hinreichend, 2—4 Loth derselben mit 4—8 Gran Aetzkali zusammen zu bringen, bis auf ½ Loth Rückstand zu verdunsten und ohne weiteres in der Schale mit verdünnter Schwefels. zu übergießen, worauf sogleich der eigenthümliche Geruch zum Vorschein kommt. Die verschiedenen Fuselgerüche lassen sich zur Vergleichung dadurch leicht vorräthig halten, daß man verschiedene Branntweinsorten auf die angegebene Weise mit Aetzkali und Schwefels. behandelt, und in Stöpselgläsern, mit dem Namen der Branntweinart bezeichnet, aufhebt. Beim jedesmaligen Öffnen des Stöpsels ist der spezifische Geruch wahrzunehmen. Auf lange Zeit lassen sich jedoch diese Proben nicht aufheben; denn beim öftern Öffnen des Glases verändert sich das verseifte und durch Säuren wieder getrennte Öl und verliert seinen eigenthümlichen Geruch.

Die verschiedenen, durch Destillation dargestellten alkoholhaltigen Flüssigkeiten äußern auf den thierischen Körper nicht gleiche Wirkung. Vorzüglich ist der mit Fuselöl und wahrscheinlich noch mit einem andern flüchtigen Stoff verunreinigte Kartoffelbranntwein der Gesundheit sehr nachtheilig, indem er Schwindel, Schwäche der untern Extremitäten und Ohnmachten erregt. Arak wirkt wesentlich verschieden von dem Rum, der aus dem braunen Zuckersyrup destillirt wird. Der Arak hat einen so bedeutenden Zusatz vom flüchtigen Öl der Kokosnüsse, so wie der Rum von einem empyreumatisch narkotischen, welches sich wahrscheinlich während der Destillation produzirt, daß ersterer eine sehr lange Schlaf verscheuchende, dem Kaffee ähnliche Wirkung hervorbringt, während der letztere ihn bald herbeiführt und durch sein Narkotikum mehr dem Opium ähnliche Wirkungen zeigt. Die Taffia oder der feine Rum, welcher aus dem frisch zerquetschten Zuckerrohr mit sammt der Schale durch Gährung und Destillation dargestellt wird, unterscheidet sich wesentlich von der gemeinen, nach Deutschland gebrachten Rumsorte. Guajac mit Taffia benimmt den Podagristen die Schmerzen und ist öfters ein wirksames Mittel gegen die Gicht, wenn sie chronisch entzündlicher Natur ist; Guajac, mit jener Rumsorte oder Alkohol aus Kornbranntwein bereitet, vermehrt sie.

Aus einem guten käuflichen Branntwein, der wenigstens ⅓ Alkoholgehalt besitzt, wird durch nochmalige Destillation der gewöhnliche Weingeist, verdünnter Alkohol (Spiritus vini rectificatus. Alcohol dilutum), dargestellt. Hat der zu dieser Arbeit bestimmte Branntwein noch einen Fuselgeruch, so muß noch etwas Kohlenpulver bei der Destillation zugesetzt, und solche so lange fortgesetzt werden, als das Übergehende sich noch am Licht entzünden läßt. Die Destillation wird sehr beschleunigt, wenn in die Blase ein Bündel von locker aufgerolltem Messingdrath oder Drehspäne von Zinn zerlegt werden, welche Zusätze wegen ihrer starken wärmeleitenden Kraft machen, daß die in die Blase eindringende Wärme die ganze Flüssigkeit schnell durchdringt. Der rektifizirte Weingeist muß ein spec. G. von 0,90—88 besitzen, folglich in

100 Th. 63—68 Procent absoluten Alkohol enthalten, sich ohne Docht entzünden lassen und ohne viel wäßrigen Rückstand verbrennen.

Wird von dem rektifizirten Weingeist aus einer trocknen Destillirblase bei mäßigem Kohlenfeuer nochmals ⅔ oder so viel abgezogen, daß das Destillat ein spec. Gew. von 0,830—0,840 bekommt, so hat man an diesem den höchst rektifizirten Weingeist, den Alkohol der Officinen (Spiritus vini rectificatissimus. Alcohol). Bei dieser Destillation füllt man die Blase bis zu ⅔ mit dem rektifizirten Weingeist, und läßt das Destillat als einen dünnen Strahl in die Vorlage übergehen. So lange dieses an Richters Aräometer noch 85 Proc. reinen Alkohol zeigt oder damit befeuchtete Baumwolle zu Asche verbrennt, oder, über Schießpulver brennend, dieses zu Ende des Verbrennens lebhaft entzündet und das Pulver nicht feucht oder unentzündet zurückläßt, geht der Alkohol von gehöriger Stärke über. Was jetzt später destillirt, ist, so lange es ein spec. Gew. von 0,90 besitzt, gewöhnlicher rektifizirter Weingeist, auf welchen dann ein sehr gewässerter Weingeist folgt, welcher zu einer neuen Rektification verwandt werden kann. Die Darstellung des rektifizirten Weingeists und des officinellen Alkohols aus dem Branntwein beruht darauf, daß der Alkohol flüchtiger ist, als das Wasser, d. h. daß er bei einer niedrigen Temperatur eher siedet, als jenes, daher bei der Destillation des Branntweins zuerst übergeht. Indessen hat der Alkohol zum Wasser eine so große Verwandtschaft, und dieses zieht ihn gegenseitig so stark an, daß sich seine Flüssigkeit dadurch im hohen Grad vermindert, und sein Siedpunkt höher hinaufgerückt wird. Deshalb geht jedesmal eine gewisse Menge Wasser mit dem Alkohol verbunden über und zwar um so mehr, als der Gehalt desselben beim Rückstand in der Blase sich vermindert, bis endlich zuletzt bloßes Wasser erscheint; durch Destillation können nun dem höchst rektifizirten Weingeist die übrigen Procente Wassers nicht mehr entzogen werden, indem diese bei jeder neuen Destillation mit dem Alkohol verbunden übergehen. Diesem höchst rektifizirten Weingeist kann man aber durch Behandlung mit gut ausgetrocknetem kohlensaurem Kali noch einen Antheil Wasser entziehen, und der auf diese Weise verstärkte Alkohol bekommt den Namen tartarisirter Weingeist (Spiritus vini tartarisatus). Auf jedes Pfund höchst rektifizirten Weingeists, der in einem Glas, das verstopft werden kann, enthalten ist, schüttet man 4 Loth ausgeglühtes kohlensaures Kali, schüttelt die Mischung öfters durcheinander, wobei das Salz allmählig zu einer trüben Flüssigkeit zerfließen, der Alkohol aber obenauf schwimmen wird, den man abgießt und mit einer frischen Quantität kohlens. Kali in Berührung setzt. Dieses Verfahren ist nun so oft zu wiederholen, bis das Kali nicht mehr feucht wird, worauf man den Alkohol, da er etwas Kali aufgelöst enthält, daher Curcumäpapier bräunt, aus einer Retorte oder trocknen Destillirblase bis auf ¼ Rückstand für sich abzieht. Der so entwässerte Alkohol enthält jetzt nur noch in 100 Th. 9—10 Procent Wasser, und sein spec. Gew. ist auf 0,81 vermindert worden. Es läßt sich jedoch auch dieser letzte Antheil Wasser aus dem Alkohol entfernen, wenn er über solche Substanzen, welche eine große Anziehung

zum Wasser haben, destillirt wird, wozu sich ganz trocknes ausgeglühtes kohlens. Kali oder geschmolzenes Chlorcalcium vorzüglich eignet. Bei Anwendung des kohlens. Kalis wird eine Destillirblase damit bis auf ⅔ angefüllt, und sogleich so viel höchst rektifizirter Weingeist oder besser tartarisirter Weingeist hinzugegossen, als das Salz vollkommen zu verschlucken im Stande ist, wozu gewöhnlich auf 2 Th. kohlens. Kali schon 1 Th. tartarisirter Weinstein hinreichend seyn wird. Das kohlensaure Kali muß jedoch frisch ausgeglüht und noch heiß gepulvert worden seyn. Nachdem auf die Blase ein trockner Helm oder an die Retorte eine trockne Vorlage lutirt worden, ist nach 24 Stunden zur Destillation zu schreiten, und zwar bei so gelindem Feuer, daß die Tropfen des übergehenden Alkohols nur alle 2 Secunden auf einander folgen. Sobald nun bei dieser Arbeit die Tropfen bei gleichmäßiger Feuerung langsamer zu fallen anfangen, welches der Fall seyn wird, wenn die Hälfte des Alkohols übergegangen ist, muß das Übergegangene in ein trocknes Glas gegossen und als vollkommen wasserfreier oder absoluter Alkohol (Alcohol absolutum) aufbewahrt werden. Was bei fernerer fortgesetzter Erhitzung noch überdestillirt, ist schwächerer Alkohol, und zuletzt geht reines Wasser über. Das in der Blase befindliche, nicht zusammengebackene, kohlensaure Kali kann noch so lange zur Entwässerung von neuen Quantitäten Alkohol dienen, bis endlich der aufgegossene Alkohol nicht mehr eindringt. Durch neues Ausglühen und Pulvern wird es wieder zu dieser Arbeit tauglich. Bei Entwässerung des Alkohols mittelst Chlorcalciums muß letzteres zuvor durch Schmelzen in einem Tiegel von allem Wasser befreit und sogleich in einem erwärmten Mörser zerrieben werden. Es wird dann in einer Blase mit so viel Alkohol übergossen, daß dieser das Salz bedeckt, wozu gewöhnlich gleiche Gewichtstheile Alkohols erforderlich sind. Bei gelindem Feuer wird nun so lange abdestillirt, als das Destillat in Richters Alkoholometer 100 Procent zeigt. Dieß ist absoluter Alkohol von 0,791 sp. G.; durch stärkeres Feuer geht dann noch schwächerer Alkohol über, und zuletzt folgt reines Wasser; dieser Wechsel erfolgt zuletzt so schnell, daß kaum die Vorlage gewechselt werden kann. Das rückständige Chlorcalcium enthält noch etwas Alkohol in inniger Mischung, welcher sich zeigt, wenn man dasselbe glüht, um es wieder zu demselben Zwecke zu benutzen, wobei der Alkohol mit Flamme verbrennt. Nicht selten hat der auf diese Weise dargestellte Alkohol einen fremdartigen Geruch angenommen, wo er dann nochmals über Kohlenpulver gereinigt werden muß. Es sind zur Entwässerung des Alkohols noch verschiedene andere Substanzen vorgeschlagen worden, z. B. Kalkerde, essigsaurer Kalk, Glaubersalz, Thonerde, die jedoch sämmtlich dem Chlorcalcium nachstehen. Man hat gefunden, daß die aus verschiedenen Substanzen gewonnenen Alkohole nicht dahin gebracht werden können, am Aräometer einen und denselben Grad der Stärke zu zeigen, und besonders den zu erreichen, welcher den absoluten Alkohol constituirt. Nach Hensmann liegt der Grund hievon in dem Fuselöl; ist dieses ganz von dem Alkohol getrennt, so kann jeder Spiritus zu einem gleichen höchsten Grade der Concentration gebracht werden. Merkwürdig sind Westrumb's Versuche

über diesen Gegenstand (s. Zusätze zu seinem Handbuch der Apothekerkunst 1815. S. 41. 42), indem es ihm nicht gelingen wollte, selbst nach 10—15maliger Destillation über dieses oder jenes Entwässerungsmittel absoluten Alkohol darzustellen. Er fand sogar, daß sogenannter wasserleerer Alkohol, über geglühtes Chlorcalcium abgezogen, immer wasserreicher wurde und zuletzt den Geruch von Schwefelwasserstoffgas (?) annahm. Nach Westrumb zeigen Richters und Trall's Aerometer den Alkoholgehalt weiniger Flüssigkeiten nicht genau an. — Als den besten empfiehlt er den von Deeves gefertigten, durch dessen Hülfe sich zeigte, daß völlig wasserleerer Alkohol nicht darzustellen sey. Der best entwässerte hält noch immer einige Procent Wasser. Fast alle Entwässerungsmittel bewirken eine eigenthümliche Veränderung des Alkohols, und selbst das Chlorcalcium ist nicht gänzlich davon ausgeschlossen. Der mittelst Chlorcalcium entwässerte Alkohol gibt, wenn er mit Zusatz von Silbersalpeter in einem tiefen Gefäße langsam bis zur Hälfte verbrannt und dann ausgelöscht wird, einen reichlichen Niederschlag von Hornsilber, so daß sich während der Destillation etwas Chlornaphtha erzeugt hat, die dann beim Verbrennen Salzsäure erzeugt. Es scheint daher noch kein Mittel vorhanden zu seyn, absoluten Alkohol ohne alle Beimischung zu erhalten. Sömmering machte die Erfahrung, daß Alkohol in den Gefäßen, welche mit thierischer Blase verbunden waren, mit der Zeit stärker wurde; waren sie dagegen mit Kautschuck verbunden, so verdunstete der Alkohol. Es läßt sich daher nach Sömmering wässeriger Alkohol verstärken, wenn man ihn in Rinds- oder Schweinsblasen füllt und diese an einem warmen trocknen Ort aufhängt. Man reinigt vorher die Blasen zuerst von allem anhängenden Fett und überzieht sie mit einem dünnen Überzug von Hausenblasenlösung. Eine Temperatur von 20—30° R. ist hierzu die zweckmäßigste; in feuchter und kalter Luft geht die Verdunstung nicht nur nicht regelmäßig vor sich, sondern es tritt selbst aus der Umgebung Feuchtigkeit in die Blase. Die Verdunstung geht rasch von statten, und zwar um so schneller, je wässeriger der Alkohol ist; enthält er nur noch wenig Wasser, so geht sie dagegen langsam. So wie sich an der Blase der Geruch des Alkohols stark bemerken läßt, hat er seine höchste Stufe erhalten. Ein so verstärkter Alkohol enthält aber noch 3 bis 4 Procent Wasser, hat auch von der Blase eine gelbe Farbe angenommen, von welcher man ihn durch Rectifikation befreien kann.

Der reine Alkohol ist eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von 0,791 sp. G., von weder saurer noch alkalischer Reaktion. Sein Geruch ist durchdringend, angenehm geistig, sein Geschmack brennend; wird er in verdünntem Zustande getrunken, so berauscht er. Die Elektrizität leitet er nicht; es erzeugt sich aber durch fortgesetzte Einwirkung der voltaischen Säule auf ihn eine ätherartige Flüssigkeit. Bei einer Kälte von —58° bleibt der Alkohol noch flüssig; Hutten will ihn jedoch bei einer Temp. von —63 zum Gefrieren gebracht haben, wobei er sich in 3 Schichten getheilt haben soll, ohne daß er jedoch das Verfahren, diese Kälte hervorzubringen, näher bezeichnete. Bussy brachte mittelst der liquiden schwefligen Säure bei einer Kälte von

—54 Alkohol zum Erstarren, bemerkte aber dabei keine dergleichen Absonderungen. Aus einem sehr mit Wasser verdünnten Alkohol sondert sich in der Kälte ein Theil Wasser als Eis ab. Das Licht bricht er stark und phosphorescirt beim Erwärmen im Dunkeln. Er siedet bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre bei 64° R. und verwandelt sich in einen farblosen Dampf (Alkoholgas), welcher den 460fachen Raum des kochend heißen Alkohols einnimmt. Mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas vermischter Alkoholdampf verpufft, mit einem flammenden Körper oder durch den electrischen Funken entzündet, mit heftiger Explosion, wobei er, wie das ölbildende Gas, sein 3faches Volumen Sauerstoffgas absorbirt und sein doppeltes Volumen Kohlensäuregas und Wasser gibt. Auch der tropfbarflüssige Alkohol ist sehr brennbar, in einem offenen Gefäße fängt er bei Annäherung eines brennenden Körpers (weil er stets mit einer Atmosphäre von Alkoholdunst umgeben ist) Feuer und verbrennt ziemlich rasch mit sehr voluminöser Flamme, ohne Rückstand zu lassen, mit Erzeugung von Kohlensäure und Wasser, welches letztere an Gewicht mehr, als der verbrannte Alkohol, beträgt. Er setzt beim Verbrennen nur dann ein wenig Ruß ab, wenn man ihn mit einer dicken gedämpften Flamme brennen läßt; nähert man aber dem brennenden Alkohol im Mittel der Flamme ein metallenes oder porcellanenes Geräth, so wird dessen untere Fläche mit Kohle überzogen; dagegen findet sich kein kohlenartiger Anflug, wenn man die Platte der Spitze nähert. Ist der Alkohol etwas erwärmt, so läßt er sich auch durch den elektrischen Funken entzünden. Auf ein rothglühendes Eisen gegossen, entzündet er sich aber nicht. Da die Verbrennung des Alkohols in Sauerstoffgas ausnehmend lebhaft erfolgt, so bedient man sich dieses Umstandes, um einen der höchsten Hitzgrade hervorzubringen, indem die Alkoholflamme mit einem Strom von Sauerstoffgas angefeuchtet wird. Der Alkohol verbindet sich in jedem Verhältnisse mit Wasser; werden beide Flüssigkeiten bei der mittlern Temperatur der Atmosphäre mit einander vermischt, so tritt Temperaturerhöhung ein, dagegen beim Vermischen des Alkohols mit Eis der Thermometer bedeutend sinkt. Das spec. Gew. der Mischung ist nach Verhältniß der Menge beider Flüssigkeiten verschieden; das Gewicht der Mischung ist aber stets größer, als die Rechnung angiebt, da eine Verdichtung beider Flüssigkeiten statt findet. Der Alkohol erleidet übrigens bei seiner Vermischung mit Wasser keine bedeutende Veränderung in seinen Haupteigenschaften, und die verschiedenen Arten des officinellen Alkohols, welche solche Mischungen sind, besitzen daher auch fast ganz die Eigenschaften des reinen Alkohols; wobei noch bemerkt werden muß, daß in den chemischen Schriften die Namen Alkohol, Weingeist, für die verschiedensten Concentrationsgrade gleichbedeutend sind, und daß da, wo es auf genaue Angaben ankommt, durch das spec. Gewicht, die Aräometergrade, oder direkte Angaben der Wassergehalt des in Rede stehenden Weingeists oder Alkohols näher bezeichnet wird. Ihr Gehalt an Alkohol oder Wasser läßt sich nach dem spec. Gew. bestimmen, indem der Alkohol specifisch leichter, als das Wasser ist. Je geringer demnach das spec. Gewicht einer alkoholhaltigen Flüssigkeit ist, desto reicher ist sie an Alkohol.

Ein äußerst einfaches Mittel, das specifische Gewicht einer tropfbaren Flüssigkeit zu bestimmen, ist das, welches Klaproth angegeben hat. Man sucht zuerst genau das Gewicht eines leeren, mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenen Glases, dann das Gewicht des mit der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, und dann das Gewicht des mit destill. Wasser angefüllten Glases, wobei jedesmal der Stöpsel auf das Glas gesetzt wird. Dividirt man das erste Gewicht durch das letzte, so erhält man das gesuchte specifische Gewicht. Faßt z. B. das Glas 864 Gran dest. Wassers, allein nur 684 Gran, wenn man es mit absolutem Alkohol anfüllt, so wird das spezifische Gewicht des letzteren $\frac{684}{864} = 0{,}791$ gefunden. Es sind von verschiedenen Chemikern Tabellen angefertigt worden, um nach dem verschiedenen spezif. Gew. einer geistigen Flüssigkeit den wirklichen Gehalt an Alkohol bestimmen zu können, in dem das jedesmalige spec. Gew. der aus Alkohol und Wasser in verschiedenen Verhältnissen gemischten Flüssigkeit bei einem feststehenden Temperaturgrade gesucht und angemerkt wurde. Gebräuchlicher sind die Senkwagen, welche den Alkohol gleich nach Procenten anzeigen; bei den gebräuchlichsten findet sich der Procentsatz nach Richter und Tralles neben einander angegeben. Der Alkohol besitzt ein großes Bestreben bei höherer Temperatur Wasser aus der umgebenden Luft anzuziehen; absoluter Alkohol, 5 Minuten lang über Lampenfeuer im Sieden erhalten, zeigte beim Erkalten einen Wassergehalt von $1\frac{3}{4}$ Procent. Auf der großen Anziehung des Alkohols zum Wasser beruht auch der kaustische Geschmack des stark entwässerten, weil er nehmlich von den weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt und dieß bis zu dem Grade, daß sie absterben können, welches auch die Ursache ist, daß reiner Alkohol, wenn er in den Magen gelangt, den Tod verursacht. Alkohol, welcher 2 bis 3 Procent Wasser enthält, siedet bei einer etwas niedrigern Temperatur als absoluter Alkohol. Wird Alkohol von 97 Procent der Destillation unterworfen, so geht nicht wie gewöhnlich der stärkere, sondern umgekehrt gerade der schwächere Weingeist zuerst über.

Der Alkohol verschluckt verschiedene Gasarten, von der atmosphärischen Luft nimmt er gegen 0,12 seines Volumens auf, also nahe 4mal mehr als das Wasser, und diese vom Alkohol absorbirte Luft besteht aus 1 Volumen Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickgas. Die Luft bleibt dabei unverändert, entbindet sich jedoch daraus bis auf $\frac{1}{3}$, wenn der Alkohol mit seinem gleichen Gewicht Wasser vermischt wird. Der Alkohol ist für viele Stoffe ein vorzügliches Auflösungsmittel und löst namentlich diejenigen vorzugsweise auf, die in Wasser wenig oder unauflöslich sind. Phosphor wird nur wenig vom Alkohol aufgelöst; heißer absoluter Alkohol löst $\frac{1}{240}$ Phosphor auf, läßt aber beim Erkalten $\frac{1}{4}$ desselben fallen. Die Auflösung verbreitet den Geruch nach Phosphorwasserstoffgas und Wasser macht sie milchig.

Etwas von dieser Auflösung auf ein Glas mit Wasser geschüttet, verbreitet im Finstern augenblicklich eine Flamme, die auf der Oberfläche des Wassers schwebt. In der Kälte äußert der Alkohol keine Wirkung auf den

Schwefel, in erwärmtem absolutem Alkohol löst sich jedoch $\frac{1}{20}$ auf; gefällter Schwefel (Lac sulphuris) ist etwas leichter darin auflöslich; die Auflösung erfolgt am leichtesten, wenn beide Substanzen, der Alkohol und der Schwefel, im dampfförmigen Zustande mit einander in Berührung kommen. Sie hat eine röthlichgelbe Farbe, riecht nach Schwefelwasserstoffgas, schwärzt die Metalle und beim Vermischen mit Wasser scheidet der Schwefel aus. Jod wird schnell und in reichlicher Menge aufgelöst; die Lösung besitzt eine dunkelbraune Farbe, aus welcher durch Zusatz von Wasser das Jod in kleinen Krystallen ausgefällt wird, und mit der Zeit entsteht in der Auflösung Jodwasserstoffsäure. Brom wird in reichlicher Menge vom Alkohol aufgelöst. Alkohol verschluckt Chlorgas unter Wärme und Lichtentwicklung; es entsteht Salznaphtha, die Liebig als ein Gemenge von mehreren Körpern betrachtet, und bei länger fortgesetzter Einwirkung, wenn man nehmlich trocknes Chlorgas durch absoluten und heißen Alkohol so lange leitet, bis keine Salzsäure mehr entsteht, wird ein eigenes Gebild erzeugt, das den Namen Chloral erhalten hat (Liebig Ann. d. Ch. XLVIII). Hayes will auch bei Einwirkung von Chlorgas oder Chlorkalk die Entstehung zweier neuer Säuren beobachtet haben (Ph. Centr. Bl. 1832. S. 583). Die reinen Alkalien werden vom Alkohol mit Leichtigkeit aufgelöst; die Auflösung der fixen Alkalien hat eine röthliche Farbe, die mit der Zeit ins Rothbraune übergeht und von einer durch die Einwirkung des Kalis auf den Alkohol gebildeten harzigen Substanz herrührt. Wird Alkohol über fixe Alkalien abdestillirt, so zersetzt er sich zum Theil in Essigsäure, Kohlensäure und Harz, wobei der übergehende Alkohol einen veränderten Geruch oder Geschmack bekommt. Ammoniak übt keine zersetzende Kraft auf den Alkohol aus; es entweicht daraus schon ehe der Alkohol ins Sieden kommt als Gas. Von den alkalischen Erden löst der Alkohol kaum etwas auf, daher auch der Baryt in einem ganz wasserfreien Alkohol unverändert bleibt, in wasserhaltigem dagegen zerfällt. Kalium und Natrium oxydiren sich in der Kälte nur langsam in Alkohol, der noch einige Procente Wasser enthält, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Auf die metallischen Stoffe hat der Alkohol keine Wirkung, wird aber in Dampfgestalt über in einer irdenen Röhre bis zum Glühen erhitzte Metalle geleitet, so erfährt er vorzüglich vom Kupfer eine starke Veränderung; dieses wird mürbe, leicht zerbrechlich und verwandelt sich in eine außen und innen schwarz gefärbte Substanz (Kohlenstoffkupfer). Eisen erleidet unter gleichen Umständen keine so auffallende Veränderung und bei den andern in dieser Beziehung geprüften Metallen war das Resultat zweifelhaft. Einige Säuren, wie Schwefels., Phosphors. ꝛc. ändern seine Mischung und verwandeln ihn in Äther, dagegen andere sich unverändert in ihm auflösen und beim Verdampfen des Alkohols wieder gewonnen werden. Manche Säuren sind auch in Alkohol leichter auflöslich als in Wasser, z. B. die Benzoesäure, Gallussäure ꝛc. Von den eigentlichen Metalloxyden lösen sich nur einige Metallsäuren in Alkohol auf, nehmlich die Arsenikſäure, arsenige Säure, Chromsäure und molybdänige Säure. Von den Salzen sind viele in sehr reichlicher Menge in Alkohol auflöslich,

andere hingegen gar nicht. Die Auflöslichkeit der Salze hängt jedoch sowohl von der Temperatur, als vorzüglich von dem sp. G. des Alkohols ab, und manche Salze, die im absoluten Alkohol unauflöslich sind, werden von einem Alkohol, der mehrere Procente Wasser enthält, sehr gut aufgelöst. Alle diejenigen Salze, die im Wasser unauflöslich oder schwer auflöslich sind, desgleichen die meisten verwitternden Salze, lösen sich nicht im Alkohol, dagegen aber alle zerfließlichen. Manche Salze ertheilen dem Alkohol die Eigenschaft mit besonderer Flamme zu brennen; so erhält er von den Strontiansalzen eine gesättigte Purpurfarbe, von den Kupfersalzen und der Boraxsäure eine grüne, von den Barytsalzen eine gelbe, von dem Chlorcalcium eine röthliche, von dem Salpeter und Quecksilbersublimat eine gelbe Farbe. Blausäure und Cyangas absorbirt der Alkohol in reichlicher Menge; er ist ferner ein Auflösungsmittel des Schwefelalkohols, der Naphthaarten und des Äthers. Viele unmittelbare Bestandtheile des organischen Reichs, als Zucker, Honig, Extractivstoff, Öle, Kampher, verschiedene Pigmente, Wachs, Wallrath, Gerbstoff, die Pflanzenalkaloide, Indig, Osmazom, Gallenstoff, Harnstoff ꝛc. werden mehr oder weniger leicht in Alkohol aufgelöst. Die Verwandlung des Alkohols mittelst Ferment, sowie durch Platinmohr unter Einfluß des atmosph. Sauerstoffs, in Essigsäure ist schon bei Acetum erwähnt worden. Erhitzt man Platinschwamm bis zur Siedhitze des Wassers, und befeuchtet man ihn alsdann tropfenweise mit Alkohol, so wird er sogleich glühend, der Alkohol aber in Essigsäure verwandelt. Auf ähnliche Weise wie das Platinpräparat wirkt auch das aus schwefels. Irridoxyd mittelst Alkohol reduzirte Irridium, obwohl es nicht so zündend ist, wie der Platinmohr. Beim langsamen Hindurchleiten von Alkohol durch eine glühende Röhre zerfällt er in Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Kohlensäure, brenzliches Öl (Naphthalin) Essigsäure und in wenig Kohle, die sich in der Röhre absetzt. Der absolute Alkohol besteht aus 51,98 Kohlenstoff, 34,82 Sauerstoff und 13,70 Wasserstoff, kann also als zusammengesetzt angesehen werden, aus 2 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff oder auch aus 4 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff, 2 Sauerstoff. Was nun die chemische Constitution des Alkohols betrifft, so kann man annehmen, daß die Bestandtheile desselben unmittelbar zu dieser bestimmten Verbindung vereinigt sind, oder daß diese Bestandtheile analog den unorganischen Verbindungen (wie z. B. das schwefels. Kali nicht aus Kalium, Schwefel und Sauerstoff, sondern aus 1 At. Kali und 1 At. Schwefelsäure besteht), zu binären Verbindungen vereinigt sind, die bei ihren Verbindungen den besondern Körper darstellen. Nach letzterer Ansicht wäre dann der Alkohol aus 2 At. Kohlenwasserstoff und 2 At. Wasser zusammengesetzt. Liebig sieht jedoch den Alkohol, wie schon oben beim Aether erwähnt wurde, als das Hydrat des Äthers an, und betrachtet letztern selbst als das Oxyd eines aus 4 Kohlenst. und 10 Wasserstoff bestehenden Radikals.

Die Reinheit und Güte des Alkohols hängt von seinem spec. Gew. und davon ab, daß er kein Fuselöl enthält. Überhaupt darf er keinen Beigeruch besitzen, und muß sich beim Erhitzen leicht und ohne Rückstand verflüchtigen.

Ein mit Fuselöl verunreinigter Alkohol wird durch weißes Vitriolöl roth gefärbt, auch ändert nach Kastner und Vogel (Kast. Archiv XVII. 222) ein mit Silbersalpeter versetzter reiner Alkohol im Sonnenlicht seine Farbe durchaus nicht, während solche bei einem Gehalt des Alkohols an Fuselöl oder einem andern ätherischen Öl eine auffallende Röthung erfährt. Der Franzbranntwein, der seines erquickenden Geruchs und besondern Geschmacks wegen vorzüglich geschätzt ist, wird sehr oft aus Kornbranntwein mit Zusatz von Essignaphtha nachgekünstelt. Durch Vergleichung mit einem ächten Franzbranntwein wird sich schon durch den Geruch, der durchaus von dem der Essignaphtha verschieden ist, das künstliche Fabrikat leicht erkennen lassen. Nach Rigghinis Versuchen (Buch. Rep. 50. B. S. 94) enthält der Weinbranntwein Pyroäpfelsäure und ein brandiges vegeto-animal. Öl. Ein Rezept zur Verfertigung eines künstlichen Araks hat Schwanke (Brandes Archiv XXXVIII) mitgetheilt; das nach diesem erzielte Produkt nimmt aber, wie Blei (Jahrb. der prak. Chem. 11. S. 520) bemerkt, leicht einen dem Ameisenspiritus ähnlichen Geruch an. Ohnerachtet die geistigen gegohrnen Getränke schon im hohen Alterthume zum Theil bekannt waren, so findet sich doch erst in den Schriften des Arnold von Villanova, der im 13. Jahrhundert lebte, des Verfahrens den Alkohol darzustellen, gedacht. Der Alkohol findet in der Medizin die mannigfaltigste Anwendung sowohl für sich, als zur Bereitung der Tinkturen, Elixire und anderer Präparate.

Man hat in neuerer Zeit die Erfahrung gemacht, daß eine nicht unbedeutende Menge Alkohol bei der Brodgährung erzeugt wird und Verrichtungen angegeben, diesen Alkohol beim Backen des Brodes zu gewinnen. Ferner fanden Dumas und Peligot (J. d. Ph. Sept. 1834) in den Produkten der trocknen Destillation des Holzes einen neuen Alkohol, der ebenfalls unter Verlust eines Atomes Wasser Äther gibt. Dieser Alkohol scheint seinen Ursprung aus den zuckerhaltigen Säften der Bäume, die der geistigen Gährung fähig sind, zu nehmen.

Der Weinschwefelsäure ist schon oben beim Äther gedacht worden. Werden Alkohol und Vitriolöl zu gleichen Antheilen mit einander vermischt, so entzieht ein Theil der Schwefels. einer entsprechenden Menge Alkohol Wasser, verwandelt diese in Äther, der sich im Bildungsmomente mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure zur Weinschwefelsäure verbindet. Um nun aus diesem Gemisch, welches neben der neuen Säure noch freien Alkohol und verdünnte Schwefels. enthält, erstere isolirt darzustellen, wird dasselbe mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd neutralisirt und die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche die Weinschwefels. enthält, von dem Niederschlag hell ab, und concentrirt sie durch behutsames Verdunsten. Bei der Sättigung des obigen Gemisches mit einer Base, fällt das gebildete schwefelsaure Salz zu Boden, das weinschwefelsaure Salz bleibt aber aufgelöst, aus welchem nun durch zugetröpfelte Schwefels. die Base von der Weinschwefelsäure getrennt wird, wel-

che letztere in der Flüssigkeit gelöst bleibt und durchs Verdunsten bis zu dem spec. Gew. von 1,319 gebracht werden kann. Die Weinschwefelsäure besitzt eine ölartige Consistenz und ätzend sauren Geschmack. Sie zerfällt beim Erhitzen in Äther, bildet mit den basischen Oxyden leicht auflösliche Salze von süßlichem Geschmack, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden und saure schwefelsaure Salze hinterlassen. Die reine Weinschwefelsäure ist nicht officinell, aber sie macht einen Bestandtheil der verschiedenen Mischungen aus, die aus Alkohol und Schwefelsäure bestehen, und als Arzneimittel gebräuchlich sind. Dahin gehören 1.) das Elixir acidum Halleri aus gleichen Theilen Alkohol und rektifizirter Schwefelsäure zusammengesetzt. 2.) Die Mixtura Sulphurico-acida der Preuß. Ph., bestehend aus 1 conc. Schwefelsäure und 6 Alkohol. 3.) Das Elixir acidum Dippelii, gemischt aus 1 Th. Schwefels. und 3 Th. Alkohol und endlich 4.) die Aqua Rabelii, zusammengesetzt aus 1 Th. Säure und 5 Th. Alkohol. Alle diese Gemische enthalten bald mehr, bald weniger Weinschwefelsäure, da wie schon Buchner (Repert. XIX. Sig. 198) bemerkt hat, sich mehr Weinschwefelsäure erzeugt, wenn die Schwefelsäure mit dem Alkohol schnell vermischt wird, wo eine höhere Temperatur statt findet, als wenn die Mischung langsam und so geschieht, daß keine Erhöhung der Temperatur in dem Gemisch eintritt. Auch andere Säuren, namentlich Phosphorsäure und Oxalsäure, bilden mit Alkohol eigenthümliche saure Verbindungen, aber keine derselben ist officinell.

Eine eigne Ätherart ist der von Döbereiner entdeckte Sauerstoffäther, den er auf zweierlei Wegen darzustellen lehrte. Das erste Verfahren bestand darin, ein Gemenge von Schwefelsäure, Braunstein und Alkohol der Destillation zu unterwerfen; und nach dem zweiten wurde durch Oxydation des Alkohols bei Mitwirkung von Platinschwarz eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeit dargestellt. Das Hauptkennzeichen des Sauerstoffäthers ist dieses, daß er mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, sich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwandelt, und daß er von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich verkohlt wird; ferner, daß dieser Äther mit Ammoniakgas eine weiße krystallinische Verbindung eingeht. Liebig (Annal. d. Phar. V. S. 25. XIV, 2 133) fand, daß die von Döbereiner an ihn übersendete Flüssigkeit sich gegen Kali und Schwefelsäure ganz so verhielt, wie von dem Entdecker angegeben wurde, allein daß sie aus 2 verschiedenen ungleich flüchtigen Flüssigkeiten zusammengesetzt sey, von denen die flüchtigere mit Kali sogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denselben Umständen erst bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff braun wurde, und zu dem nemlichen Zersetzungsprodukt Veranlassung gab. Letztere Flüssigkeit hat Liebig Acetal genannt. Das Acetal ist aber nicht fähig, mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung einzugehen, und diese Eigenschaft kommt nur der in dem Sauerstoffäther enthaltenen flüchtigern Materie zu, die Liebig Aldehyd nennt. Der Aldehyd wird aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darstellung dieser Ammoniakverbindung muß der des Aldehyds vorausgehen.

Der Aldehyd selbst entsteht, wie Liebig gefunden hat, auf die mannigfaltigste Weise, sowohl aus Äther als aus Alkohol. Wenn man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Äther durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte, glühende Glasröhre treibt, so zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser, wobei man einen kaum wägbaren Absatz von Kohle bemerkt. Werden diese Zersetzungsprodukte durch ein passendes Gefäß, was zur Hälfte mit Äther angefüllt und wohl abgekühlt ist, geleitet, so bleibt der Aldehyd in dem Äther gelöst. Sättigt man nun von Zeit zu Zeit, ohne die Arbeit zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Äther mit vorher durch Kalk und Kalihydrat entwässertem Ammoniakgas, so legt sich das entstandene Aldehydammoniak in durchsichtigen und glänzenden Krystallen an die Wände und den Boden des Gefäßes an, die man durch Pressen zwischen Papier und Trocknen an der Luft ganz rein erhält. Die leichteste Darstellung des Aldehyds ist diese, daß man ein Gemenge von 4 Alkohol von 80 PC., 6 Braunstein, 6 Schwefelsäure und 4 Wasser der Destillation unterwirft. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd neben Alkohol, etwas Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisennaphtha, Essigsäure, Essignaphtha und Spuren von Äther über. Acetal scheint hiebei nicht gebildet zu werden. Man unterbricht aber, um den Aldehyd zu gewinnen, die Destillation, sobald das Destillat anfängt, sauer zu reagiren, welches statt findet, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind. Man bringt hierauf das Destillat mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Theile davon ab. Das Übergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum 2ten male rektifizirt, so daß man zuletzt 1½ Theile von Wasser ganz und von Alkohol und einigen Ätherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat. Man sättigt nun das Destillat, welches vorher mit seinem doppelten Volumen Äther zu vermischen ist, mit Ammoniakgas, wo das Aldehydammoniak bald zu Boden fällt, das, um es vollkommen rein zu haben, einigemal mit Äther abgewaschen werden muß. Bei der Sättigung des Aldehyds mit Ammoniakgas entwickelt sich viel Wärme, weshalb das Gefäß mit kaltem Wasser zu umgeben ist; ferner ist es nöthig, da die Absorption sehr schnell erfolgt, zwischen dem Apparate, woraus sich Ammoniak entbindet und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, eine Sicherheitsröhre anzubringen, wodurch dem Zurücksteigen des Aldehyds in dem Ammoniakapparat vorgebeugt wird. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Alkohol mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung sättigt, das Gemisch destillirt, über Chlorcalcium rektifizirt und das Destillat mit Ammoniak sättigt. Die gleichzeitige Entwicklung von Salzsäure ist jedoch dabei sehr unangenehm. Die schwere Salznaphtha, also auch der officinelle Spirit. sal. dulc., enthält ziemlich viel Aldehyd. Bei der Destillation eines Gemengs von 3 Th. Alkohol von 80 PC. und 2 Th. Salpetersäure von 1,35 und Rektification des Destillats, wird eine bedeutende Menge Salpeternaphtha erhalten, die, mit Ammoniakgas gesättigt, sich in 2 Schichten trennt, von denen die untere eine conc. Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist. Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge

erhalten, wenn man Alkohol in dem Essigsäurebildungsapparat dem Einfluß der Luft und des Platinmohrs nur so lange aussetzt, bis derselbe anfängt aus Kreide Kohlensäure zu entwickeln, dann denselben mit kohlens. Kalk entsäuert, destillirt und das Destillat mit Chlorcalcium sättigt, wo sich eine große Menge sogenannter Sauerstoffäther (aldehydhaltige Acetal) obenaufschwimmend absondert. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniakgas gesättigt, sehr schöne Krystalle von Aldehydammoniak.

Um Aldehyd aus der Ammoniakverbindung darzustellen, werden 2 Th. derselben in ihrem gleichen Gewichte Wassers aufgelöst, die Auflösung in einer Retorte mit 3 Th. Schwefels., die mit 4 Th. Wasser vorher verdünnt worden, übergossen und von dem Gemenge bei gelinder Erwärmung im Wasserbade der Aldehyd, der sich unter lebhaftem Aufbrausen entwickelt, abdestillirt; die Destillation ist zu beendigen, wenn das Wasser im Wasserbade zu sieden anfängt. Der auf diese Weise gewonnene wasserhaltige Aldehyd ist über sein gleiches Gewicht gröblich zerstoßenes Chlorcalcium aus einer Retorte im Wasserbade zu rektifiziren und diese Rektification muß, um den Aldehyd vollkommen wasserfrei zu erhalten, nochmals über gepulvertes Chlorcalcium wiederholt werden. Bei dieser zweiten Destillation ist aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers auf + 30° gestiegen ist. Reiner Aldehyd ist farblos, wasserhell, sehr leichtflüssig, von 0,790 sp. G., siedet bei + 21,8° C. und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit, Luft zu schöpfen; er erzeugt eine Art Brustkrampf. Mit Wasser, Alkohol und Äther ist er in jedem Verhältnisse unter Erwärmung mischbar; durch seine Verbindung mit Wasser und Alkohol wird seine Flüchtigkeit sehr vermindert. Er ist sehr entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefülltem Gefäße aufbewahrt, absorbirt er Sauerstoffgas, und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure; ganz besonders schnell geschieht dieß bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäß, so bemerkt man augenblicklich den durchdringenden Geruch der Essigsäure. Er löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung. Chlor scheint den Aldehyd in Chloral zu verwandeln. Verdünnte Salpetersäure damit erwärmt, bildet Essigsäure unter Entwicklung salpetriger Säure. Mit Vitriolöl vermischt wird er augenblicklich braun, sodann schwarz und dick.

Wässeriges Aldehyd mit Kali erwärmt, verwandelt sich bald in eine rothbraune harzartige Materie, welche sich in lange Fäden ziehen läßt. Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird dieses theilweise sogleich reduzirt; diese Reduktion ist mit einer besondern Erscheinung begleitet; das wieder hergestellte Metall überzieht nehmlich die Glasröhre, worinnen der Versuch am besten angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden Überzug, was beweist, daß hiebei keine Art von Gasentwicklung statt findet. Nachdem die Reaktion vor sich gegangen ist, hat man in

der wässerigen Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduktion des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daß alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nehmlichen Flüssigkeit, also mit dem neu entstandenen Barytsalz aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reduzirt; wird diese Flüssigkeit nun mit Silbersalpeter vermischt, so bildet sich bald eine Menge blättriger Krystalle von essigsaurem Silberoxyd, und außer Essigsäure bemerkt man hiebei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen. Ganz die nehmlichen Erscheinungen sind zu beobachten, wenn man wässerigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit Silbersalpeter vermischt und erwärmt, und die hiebei stattfindende charakteristische Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in der Salpeternaphtha oder schweren Salznaphtha überzeugen. Bisweilen entstehen im Aldehyd lange, durchsichtige Krystalle in 4seitigen Prismen. Diese Krystalle sind wenig flüchtig, schmelzen noch nicht bei + 100°, sublimiren sich bei höherer Temperatur, sind ziemlich hart, brennbar, geruchlos, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser beinahe unlöslich. Über die Entstehung der Krystalle ist man noch im Zweifel, jedoch ist in dem Aldehyd nach Bildung dieser Krystallen ein Gehalt einer andern dem Acetal ähnlichen Substanz bemerkbar. Der Aldehyd besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff, enthält folglich in 100 Th. 35,021 Kohlenstoff, 8,983 Wasserstoff, 38,993 Sauerstoff. Er hat demnach die nehmliche Zusammensetzung wie die Essignaphtha, nur ist das spec. Gew. seines Dampfes um die Hälfte kleiner. Der Aldehyd entsteht aus Alkohol durch Verlust von 4 At. Wasserstoff, daher der Name von Alkohol dehydrogenatum. Den Alkohol als das Hydrat des Äthers gedacht, würde man den Aldehyd zusammengesetzt ansehen können aus 4 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff, + 2 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff. Nach dieser Voraussetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds aus 4 Kohlenst., 6 Wasserstoff, 1 Sauerstoff.

Ein Zersetzungsprodukt des Aldehyds ist das Aldehydharz, welches, wie schon früher erwähnt wurde, beim Erwärmen von wässerigem Aldehyd mit Kalilauge entsteht und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine rothbraune, weiche Materie absetzt, die sich wie Harz in Faden ziehen läßt, wobei zugleich ein geistiger, aber sehr widriger seifenartiger Geruch bemerkt wird. Von dieser Substanz rührt die rothbraune Farbe der Tinct. kalina her und sie entsteht gleichfalls in allen Flüssigkeiten, worin Aldehyd enthalten ist, wenn sie mit Kali erhitzt werden. Diese Flüssigkeiten, z. B. Salpeternaphtha, schwere Salznaphtha werden dunkelbraun und lassen beim Verdünnen mit

Wasser oder durch Zusatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen. Der Aldehyd nimmt bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine eigne Säure, die Aldehydsäure. Liebig glaubt mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, daß die sogenannte schon oben beim Äther erwähnte Lampen- oder Äthersäure mit dieser Säure identisch sey. Die Aldehydsäure und Essigsäure sind höhere Oxydationsstufen des unbekannten Radikals des Aldehyds. Wenn man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Öffnung versehenen Glasglocke über einer Schale mit Alkohol mehrere Uhrgläser mit angefeuchtetem Platinschwarz vertheilt, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Alkohol sauer geworden. Es entsteht hiebei keine Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, keine Kohlensäure und keine Ameisensäure, sondern Acetal, Aldehyd, Essigsäure, Essignaphtha. Das Acetal, welches nach der Rectifikation über Chlorcalcium ein sp. G. von 0,823 zeigt, reduzirt für sich oder in Alkohol aufgelöst die Silbersalze nicht; bleibt bei Vermischung und Erwärmung mit einer alkoholhaltigen Kaliauflösung ohne Luftzutritt unverändert, färbt sich aber beim Kochen damit unter Luftzutritt allmählig und zunehmend braun. Mit Ammoniak geht es keine Verbindung ein. Als Unterscheidensmittel des Acetals von Essignaphtha oder andern ätherartigen Flüssigkeiten, mit denen er sonst große Ähnlichkeit besitzt, dient die eben erwähnte Eigenschaft des Acetals eine der Luft ausgesetzte Auflösung des Kalis in Alkohol rothbraun zu färben. Das Acetal besteht aus 8 At. Kohlenstoff, 18 At. Wasserstoff, 3 At. Sauerstoff und enthält daher in 100 Theilen 59,72 Kohlenstoff, 10,97 Wasserstoff, 28,31 Sauerst. Es läßt sich demnach das Acetal als eine Verbindung von 1 At. Äther mit 1 At. Aldehyd oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Wasser betrachten.

Alumina. Argilla pura. Thonerde. Alaunerde.

Die Alaunerde kommt nach der Kieselerde in der Natur am häufigsten und am meisten verbreitet vor; fast rein und krystallisirt ist sie im Saphir und im Demantspathe enthalten, meistens aber ist sie mit andern Erden, vorzüglich Kieselerde und Metalloxyden verbunden, in vielen Fossilien und Gebirgsformationen von jedem Alter zu finden. Daß der Aluminit nicht, wie früher angenommen wurde, reine Alaunerde, sondern basisch schwefelsaure Alaunerde sey, wurde schon oben beim Alaun erwähnt. In reinem Zustande ist die Alaunerde aus dem Alaun darzustellen, den man in 4 Th. heißem kochendem Wasser auflöst, und mit einer Auflösung des kohlensauren Kalis oder Natrums die Alaunerde ausfällt. Das Alkali verbindet sich dabei mit der Schwefels. zu einem auflöslichen Salz, und die Kohlensäure entweicht gasförmig, da die niederfallende Alaunerde keine Verwandtschaft zur Kohlensäure besitzt. Es sind daher zu dieser Arbeit sehr geräumige Gefäße zu wählen, da die Flüssigkeit durch die sich entbindende Kohlens. leicht aus dem Gefäße übersteigt. Die gefällte Alaunerde enthält etwas kohlens. Alkali mit sich verbunden, weshalb sie

nach gehörigem Auswaschen mit heißem W. in Salzs. wieder aufgelöst, und die Auflösung stark verdunstet werden muß, wo dann nach dem Erkalten und einiger Ruhe Krystalle (Chlorkalium) anschießen, von denen die Flüssigkeit abzugießen und aus derselben durch Ammoniak die Alaunerde neuerdings zu fällen ist. Am reinsten wird die Alaunerde durch Zersetzung des Chloralumiums (salzsaure Alaunerde) mit Ammoniak erhalten. Wird sie nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei mäßiger Temperatur getrocknet, so findet man die Erde fast mit einem gleichen Gewicht Wasser verbunden, so daß sie demnach in diesem Zustande als Alaunerdehydrat anzusehen ist. Dieses ist eine weiße, zerreibliche, zart anzufühlende Masse, ohne bestimmten Geschmack, die sich aber an die Zunge und den Gaumen hängt, und indem sie Feuchtigkeit aus ihnen einsaugt, sie austrocknet und zusammenzieht. Der Eindruck, welcher dadurch auf die Geschmackswerkzeuge hervorgebracht wird, ist der, welchen man den erdigen Geschmack nennt. Das Alaunerdehydrat ist zwar unauflöslich in Wasser, läßt sich aber mit demselben innig befeuchten und hat überhaupt eine große Anziehung zum Wasser. In der Glühhitze verliert es zwar das Wasser, aber die letzten Portionen läßt es nur erst bei der heftigsten Weißglühhitze fahren und geht nun in die ganz wasserfreie Alaunerde (Alumiumoxyd) über. Da sich das Hydrat beim Erhitzen auch im Verhältnisse zur Temperatur gleichförmig zusammenzieht, so hat es Wedgwood zu seinem Pyrometer angewendet. Das Alaunerdehydrat ist in allen Säuren, dann in den feuerbeständigen Alkalien auf trocknem und nassem Wege leicht auflöslich.

Von diesem schwammigen Hydrat unterscheidet Saussure das gallertartige, welches beim Fällen der Alaunerde aus sehr verdünnten Auflösungen niederfallen soll, welches nach dem Trocknen eine durchscheinende, gelbliche spröde Masse von glattem muschligem Bruche darstellen, nicht an der Zunge hängen, nicht im Wasser zergehen und in der Weißglühhitze noch mehrere Procente Wasser zurückbehalten soll. Dieses gallertartige Hydrat ist jedoch nach Berzelius ein basisches Salz. Ein in ganz kleinen Krystallen erscheinendes Alaunerdehydrat erhielt v. Bonsdorf (Berzel. Jahrsber. 13. S. 92) aus der Auflösung des gewöhnlichen Hydrats in Ätzlauge, als diese Auflösung mehrere Wochen ruhig gestanden hatte. In diesem Hydrat befindet sich die Alaunerde in einer schwerer löslichen Modifikation, als in dem gewöhnlichen Hydrat, und wird von Säuren nur schwer angegriffen. Wahrscheinlich ist die Ursache der Absetzung aus der Auflösung die, daß es aus der löslichen in die schwer lösliche Modifikation übergeht. Das Alaunerdehydrat hat eine große Verwandtschaft zu den meisten Pigmenten, weshalb es die gewöhnlichste Grundlage für Malerfarben abgibt und der wirksamste Bestandtheil der meisten Beitzmittel in der Färberei ist. Die durch heftiges Glühen von Wasser befreite Alaunerde stellt eine weiße, fest zusammengebackene, am Stahl feuergebende Masse dar, oder wenn das trockne Hydrat vor dem Glühen zerrieben worden, erscheint die Erde als ein weißes Pulver, welches sich mit Wasser nicht mehr anrühren läßt, nicht mehr an die Zunge hängt, auch sich nicht mehr so

sanft, als das Hydrat, anfühlen läßt. Indessen zieht die pulverförmige gebrannte Alaunerde bei feuchter Atmosphäre doch Wasser an und nimmt bedeutend am Gewicht zu. In Säuren ist die gebrannte Alaunerde fast ganz unauflöslich und wird nur durch vorheriges Zusammenschmelzen mit feuerbeständigen Alkalien wieder in Säuren auflöslich gemacht. Sie ist äußerst strengflüssig und nur in der durch Lebensluft angefachten Flamme schmelzbar; selbst mit Kieselerde vermengt, ist sie nur mit Hülfe der Lebensluft schmelzbar. Die Alaunerdesalze reagiren meistens sauer, haben einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, und werden im Feuer zerlegt, so daß, wenn die Säure flüchtig ist, die Erde zurückbleibt. Die concentrirten Auflösungen der Alaunerdesalze setzen beim Zusatz von Schwefels. und Kali Alaunkrystalle ab. Durch die Alkalien wird aus ihnen Alaunerde gefällt. Mit einem Tropfen Kobaltauflösung befeuchtet, geben sie vor dem Löthrohr eine schöne blaue Glasperle. Reines Alaunerdehydrat löst sich in Ätzlauge auf und gibt durch Abdampfen Krystalle. Die Säuren scheiden aus dieser Auflösung die Erde aus. Zwischen Alaun- und Kieselerde findet eine große Anziehung statt; werden Auflösungen dieser Erden in Ätzlauge zusammengegossen, so entsteht ein aus Alaun- und Kieselerde zusammengesetzter Präcipitat. Fast alle Steine, welche in der Mineralogie Kieselsteine und Thonsteine heißen, bestehen aus beiden Erden gemengt oder gemischt. Die Kieselsteine sind so hart, daß sie Glas ritzen und am Stahl Feuer schlagen. Die sogenannten Thonsteine, die, wenn sie sehr mürb und zerreiblich sind, Thonerden heißen, ritzen nicht in Glas, schlagen auch am Stahl keine Funken. Sie zeigen dabei die Eigenschaften der Alaunerde mehr oder weniger, hängen an der feuchten Zunge und geben, wenn sie Eisenoxyd enthalten, den eigenthümlichen Thongeruch, der auch als empirisches Kennzeichen mehrerer thonartigen Fossilien dient. Es bestehen jedoch nicht alle Kieselsteine größtentheils aus Kieselerde und nicht alle Thonsteine größtentheils aus Thonerde, sondern es verhält sich bei vielen umgekehrt, so daß folglich die große Härte der Kieselsteine nicht der Kieselerde zuzuschreiben ist. Der Demantspath, ein Stein, der an Härte dem Demant nahe kommt, so daß er Bergkrystall ritzt, besteht aus 84 PC. Alaunerde mit nur 6 Kieselerde und 7 Eisenoxyd. Der Saphir, ebenfalls ein Stein von großer Härte, enthält gar keine Kieselerde, sondern 98 PC. Alaunerde, 1 Eisenoxyd und ½ Kalkerde. Hingegen der gemeine äußerst mürbe Töpferthon enthält mehr Kieselerde, als Thonerde. Andere Kieselsteine, z. B. der Feuerstein, der Quarz, bestehen jedoch größtentheils aus Kieselerde. Vorzüglich wichtig ist der als Produkt der Zerstörung älterer Gebirgsmassen angeschwemmte Thon. Reiner Thon besteht blos aus Alaunerde und Kieselerde, welche mit einander so innig verbunden sind, daß sie sich durch Schlämmen nicht sondern lassen. Nach den verschiedenen Verhältnissen von Alaunerde und Kieselerde unterscheidet man fetten oder langen, dann magern oder kurzen Thon. Ersterer hat mehr Thonerde als letzterer, der reicher an Kieselerde ist. Doch beträgt auch im fetten Thon gewöhnlich die Kieselerde dem Gewichte nach mehr, als die Alaunerde. Dem Thone sind auch noch andere Substanzen beigemengt, wie gröberer oder fei-

nerer Kies- oder Feldspathsand, Kalk, Bruchstücke von Conchilien, Gyps, Bittererde, Metallkalke, vorzüglich Eisen- und Braunsteinoxyd, dann Schwefelkiese ꝛc.; auch ist er meist mit Erdharz durchdrungen, von welchem seine bläuliche Farbe kommt. Von einem Theil dieser Beimengungen wird der Thon durch diese oder jene Vorbereitung, z. B. Schlämmen, Zerschneiden, Ausstellen an der Luft ꝛc., befreit, und das Erdharz wird beim Brennen zerstört. Je weniger der Thon von fremden Beimengungen enthält, um so vorzüglicher ist er; aus einem fetten Thon läßt sich leicht ein magerer machen, aber nicht umgekehrt. Ein guter Thon muß sich sanft anfühlen, viel von dem Wasser, womit er befeuchtet wird, aufnehmen, aber nicht durchsickern lassen (daher man ihn zum Ausschlagen der Bassins und dgl. verwendet), sondern damit anschwellen und einen zähen gleichförmigen Teig darstellen, der sich in allerlei Gestalten bilden läßt, beim Trocknen sich zwar stark zusammen zieht (schwindet), ohne jedoch dabei die Form bedeutend zu verändern. Wenn die daraus geformten Gefäße vorher an der Luft ausgetrocknet, der Glühhitze übergeben werden, so erhärten sie, ohne zu reißen, zu schmelzen oder sich stark zu färben und erlangen bei starker Hitze eine solche Härte, daß sie am Stahle Feuer geben. Die gemeine Töpferwaare wird aus gewöhnlichem Thon, gewöhnlich mit Zusatz von Sand ꝛc., damit sie nicht schwinde, bereitet, der wegen seines Kalkgehalts nicht stark gebrannt werden darf. Damit diese Gefäße die Feuchtigkeit nicht durchschwitzen lassen, müssen sie einen glasigen Überzug (Glasur) erhalten, wozu gewöhnlich Bleioxyd angewendet wird. Die bleihaltige Töpferglasur ist ein genaues Gemenge aus Bleiglätte und Thon und muß stark genug geglüht werden, damit ein wahres Bleiglas entstehe, das sich mit der Thonmasse selbst vereinigt. Irdenes Geschirr mit solcher Glasur leidet nicht von sauren Speisen und selbst Brühen mit Essig, Zitronensaft, auch saure Getränke greifen, wenn sie in solchen stehen oder gekocht werden, die Glasur entweder gar nicht an, oder lösen so unbedeutend davon auf, daß davon kein Nachtheil für die Gesundheit entstehen kann. Nur wenn die Bleiglasur schlecht bereitet, d. h. mit zu wenig Thon eingeschmolzen wird, oder wenn so schwaches Feuer gegeben wurde, daß keine vollständige Verglasung erfolgte, können die in solchen Gefäßen gekochten Speisen einen Bleigehalt bekommen. Ziegel und Backsteine erhalten keine Glasur und werden, nachdem sie lufttrocken geworden, so stark gebrannt, als sie es vertragen. Die Schmelztiegel werden aus einem solchen Thon bereitet, der ganz frei von Kalk ist, und der noch einen Zusatz von Sand oder fein gepochten Tiegelscherben bekommt. Glasur bekommen sie nicht, weil diese beim Gebrauch der Tiegel im heftigen Feuer reißen wurde; sie ist aber auch für ihre Bestimmung, zu Processen auf dem trocknem Wege nicht erforderlich. Die schönste aller gebrannten Thonmassen ist das Porcellan; es wird aus einer sehr reinen Thonart (Porcellanerde) bereitet, die zur Verhütung des Schwindens einen Zusatz von Kieselerde bekommt, und die, da Thon- und Kieselerde für sich allein nicht in den ersten Anfang der Schmelzung (Zusammensinterung) geräth, auch noch eines Flußmittels, z. B. Gyps, Schwerspath, Feldspath ꝛc. bedarf. Die aus einer solchen Masse verfertigten

Gefäße erleiden beim Brennen in der starken Glühhitze den Anfang der Verglasung (Zusammensinterung), ohne ihre Gestalt zu verlieren, sind also selbst ohne Glasur vollkommen wasserdicht. Um jedoch dem Porcellan eine glatte Oberfläche zu geben, bekommt es eine Glasur, welche aber als Flußmittel kein Metalloxyd enthalten darf, sondern reines Erdenglas seyn muß. Sie besteht aus denselben Materialien, als die Porcellanmasse selbst; nur enthält sie das Flußmittel in größerer Menge. Die Glasur wird fein gemahlen und mit Wasser zu einer trüben Brühe angemengt, in welche nun die vorher so weit gebrannten Gefäße, daß sie ihre Porosität noch beibehalten haben, eingetaucht werden, wodurch sie auf der ganzen Oberfläche mit den Stäubchen der Glasur gleichmäßig bedeckt erscheinen. Wieder getrocknet, werden die Gefäße nun zum zweitenmale vollkommen gar gebrannt, wobei die innere Masse nur so weit in den ersten Anfang der Schmelzung geräth, daß sie dicht wird, dagegen die Glasurmasse völlig in Fluß kommt, einen glatten Überzug bildet und sich mit der innern Masse vereinigt. Das Porcellan ist schneeweiß, sehr dicht (hat nicht die Porosität der gemeinen Töpferwaare), hart, so daß es am Stahl Funken gibt, undurchsichtig (nur an dünnen Stellen durchscheinend), auf dem Bruche glatt, doch matt, nicht glasig glänzend und seine spiegelnd glatte Glasur geht, wie man auf dem Bruche sieht, stetig in die innere Masse über. Dabei ist es im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar und verträgt Abwechselung von Hitze und Kälte ziemlich gut, ohne zu reißen. Mit dem Namen Steingut belegt man eine gebrannte Thonmasse, welche nach Art des Porcellans im Feuer dicht geworden ist, doch auf dem Bruche minder glatt erscheint als das Porcellan und die Glasur dadurch erhält, daß man die windtrocknen und bei schwachem Feuer verglühten Gefäße entweder mit einer Kochsalzlösung benetzt und dann gar brennt, oder indem man während des Starkbrennens Kochsalz in den Ofen wirft. Das Kochsalz wird bei der hohen Temperatur von dem noch immer etwas wasserhaltigen Thon zersetzt, das Natrum dient diesem als Flußmittel und die Salzsäure geht davon. Das Steingut wird von sehr verschiedener Farbe, blau, schwarz, braun, dann auch von sehr verschiedenem Grade der Härte und Feinheit, verfertigt. Die Fayence oder Majolica, auch unächtes Porcellan genannt, wird aus einem besseren Thon, als die gemeine Töpferwaare ist, verfertigt und auf dieselbe Weise, wie das Porcellan, mit einer Glasur überzogen. Diese Glasur besteht aus Zinn- und Bleioxyd mit Borax, Kieselerde ꝛc. versetzt, und bildet einen emailartigen Überzug. Die Fayence wird in dem gewöhnlichen Sprachgebrauch mit Steingut verwechselt; beide lassen sich indessen leicht unterscheiden, indem die Bruchflächen vom Fayence an der Zunge kleben, die vom Steingut aber nicht. Das Fayence erscheint weiß, wenn es auch aus einer stark gefärbten Thonmasse geformt ist, weil diese durch die undurchsichtige, emailartige Glasur bedeckt wird. Die Waaren aus zusammengesintertem Thon haben vor jenen aus blos erhärtetem Thon (gemeine Töpferwaare) den großen Vorzug, daß sie vollständig wasserdicht sind, daß ihre Glasur wegen der großen Härte nicht leicht abnützt und ganz unschädlich ist; haben aber als Kochge-

schirr den bedeutenden Nachtheil, daß sie schnelle Abwechslungen der Temp., ohne zu springen, nicht ertragen. Die Farben der Töpferwaaren können, weil sie eingebrannt werden müssen, nicht aus dem organischen Naturreiche seyn, sondern sie sind außer der Kohle ausschließlich Metalloxyde. Im letzten Fall sind sie mit einem Flußmittel in die eigentliche Glasur bei einem schwächern Emailfeuer einzubrennen. Ächtes Fayence kann nur auf der Glasur bemalt seyn.

Der reinen Thonerde oder dem reinen Alaunerdehydrat kommt die bindende Eigenschaft des Thons eigentlich nicht zu; daher hat schon Storr (Crells chem. Ann. 1784. 1. St. S. 5) eine besondere Erde in dem Thon angenommen, von welcher die bindende Eigenschaft abhänge, und die er mit dem Namen Binderde bezeichnete. Meyer (Gehl. neues J. der Chemie 1806. 6 B. S. 101) glaubt die Ursache der Bildbarkeit des Thons einer darin befindlichen vegetabilischen Substanz zuschreiben zu müssen. Nach Gehlen scheint dieß jedoch der Fall nicht zu seyn, sondern er glaubt vielmehr, daß der ganze reine Thon, mechanisch eingemengte Theile abgerechnet, eine besondere Substanz sey, worin der unorganische Stoff sich in einem Zustand befindet, der ihn fähig macht, eines Theils, unter gewissen Umständen Erscheinungen organischer Substanzen zu zeigen, und andern Theils, durch fortschreitende Zersetzung in der Vegetation wirklich in organische Gebilde überzugehen. Denn der Thon nach Auflockerung durch mechanische Mittel ist für sich zur Vegetation geschickt. Einige Chemiker glaubten, daß die Thonerde durch gewisse chemische Behandlung in Kieselerde verwandelt werde; genau angestellte Versuche haben indessen bewiesen, daß diese Verwandlung noch sehr problematisch sey. Indessen scheint Manches dafür zu sprechen, daß beide Erden sich in einander verwandeln lassen, zumal da die Alaunerde in vielen Steinen eben so hart und eben so unauflöslich in Säuren ist, als die Kieselerde, und gleich dieser dann erst durch Aufschließen mit Kali in Säuren auflöslich wird.

Die Alaunerde besteht aus einem eigenthümlichen Metall, dem Alumium und Sauerstoff. Das Alumium wird erhalten, wenn man Chloralumium und Kalium mit einander in einem Tiegel erhitzt, wo nach dem Erkalten sich eine schwarzgraue geschmolzene Masse findet, aus Chlorkalium und Alumium bestehend, aus welcher nach Wegnahme des Chlorkaliums mit kaltem Wasser das Metall rein zurückbleibt. Der Vorgang in diesem Proceß ist sehr einfach; das Kalium verbindet sich nehmlich mit dem Chlor des Chloralumiums zu Chlorkalium, wodurch das Alumium in Freiheit gesetzt wird. Das Alumium sieht wie pulverförmiges Platin aus, nimmt aber unter dem Polirstahl einen vollkommen weißen Metallglanz an und läßt sich zu glänzenden Flittern zusammendrücken. Es ist unschmelzbar. Bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verbrennt zu einer halbgeschmolzenen harten Masse, welche Alaunerde ist. Verbrennt das Alumium in Sauerstoffgas, so verbreitet es einen fast unerträglichen Lichtglanz. In der Kälte wird es von den Säuren nicht, wohl aber in der Wärme angegriffen, wobei es auf Kosten des Wassers sich oxydirt und Wasserstoffgas entbunden wird. Im Schwefel- und

Phosphorgase entzündet sich das bis zum Glühen erhitzte Alumium, wobei letzteres sich in Schwefel- und Phosphoralumium verwandelt. Beide Verbindungen zerfallen bei Berührung mit Wasser in Schwefel- oder Phosphorwasserstoffgas und Alaunerde (Aluminiumoxyd).

Die reine Alaunerde ist noch nicht als Arzneimittel aufgenommen worden, obwohl sie in mehreren Fällen ein wirksames Heilmittel zu seyn scheint. Von den Thonarten sind mehrere in den Apotheken aufgenommen worden, wohin folgende gehören: 1.) Die Bolararten, worunter man diejenigen Thonarten versteht, die zwischen den Fingern schlüpfrig sind, im Munde zerfließen und aus Alaunerde, weniger Kieselerde und Eisenoxyd bestehen. Der weiße Bolus kommt in Gestalt länglicher Stücke oder auch in großen, eckigen Massen vor; der rothe Bolus kommt in Stücken, die dem weißen ähnlich sind, zu uns. Diese Bolarerden brachte man in vorigen Zeiten in runde Formen, bestempelte sie und brachte sie unter die Arzneimittel. 2.) Armenischer Bolus, hat eine rothe, stark ins Gelbe fallende Farbe, ist fettig anzufühlen und hängt sehr an der Zunge. Mit Säuren braust er nicht auf. 3.) Der Rothstein oder die Röthelkreide ist ein verhärteter Bolus, von dunkelrother Farbe, fast so hart wie ein Stein und färbt stark ab.

Ammoniacum. Alkali volatile. Ammoniak. Flüchtiges Alkali.

Das Ammoniak unterscheidet sich von den übrigen Alkalien durch seinen lebhaften, stechenden Geruch und seine große Flüchtigkeit, indem es sich schon bei gelinder Wärme verflüchtigen läßt. Das Ammoniak entwickelt sich aus mehreren organischen, vorzüglich thierischen (also stickstoffhaltigen) Stoffen während ihrer Zersetzung durch Feuer, theils während ihrer Zersetzung durch Fäulniß. Die Entstehung des Ammoniaks erfolgt aus seinen Bestandtheilen, dem Stick- und Wasserstoff, vorzüglich dann leicht, wenn sich beide treffen, indem sie ihre alten Verbindungen verlassen. Dieß ist nun der Fall bei der trocknen Destillation und der Fäulniß stickstoffhaltiger Substanzen, dann aber auch bei Behandlung des Zinns mit schwach gewässerter Salpetersäure; das Zinn entzieht nemlich der Salpetersäure und dem Wasserstoff den Sauerstoff; der aus der ersteren (von der ein Theil ganz desoxydirt wird) freiwerdende Stickstoff verbindet sich im Entstehungsmomente mit dem zu gleicher Zeit aus dem letzteren freiwerdenden Wasserstoff zu Ammoniak, welches sich mit der noch unzerlegten Salpetersäure verbindet, aber aus der rückständigen Masse durch Zusammenreiben mit Ätzkali als Ammoniakgas entbunden werden kann. Unmittelbar verbinden sich Wasserstoffgas und Stickstoffgas nicht mit einander zu Ammoniak; wenn aber angefeuchtete Eisenfeilspäne in einer Stickstoffgasatmosphäre stehen oder mit Salpetersäure zusammentreffen, so erfolgt ebenfalls Ammoniakerzeugung. Mehrere Pflanzen, z. B. Chenepodium vulvaria, entwickeln während ihres Wachsthums freies Ammoniak und mehrere officinelle destillirte Wasser, wie z. B. von Lindenblüthen, Isop u. m. a., enthalten Am-

moniak. Viele Blumen, selbst die wohlriechendsten, hauchen es aus. Das durch trockne Destillation erhaltene Ammoniak ist mit Kohlensäure und stets auch noch mit empyreumatischem Öl verbunden; man bedient sich daher des Salmiaks, um reines Ammoniak darzustellen; es erscheint dann bei der gewöhnlichen Temperatur als Gas, das über Quecksilber aufgefangen werden muß. Im Kleinen dienen hiezu gläserne Retorten, im Großen können aber gußeiserne Gefäße angewendet werden. Man schüttet ein Gemenge von gleichen Theilen Salmiak und ungelöschtem Kalk, (der mit Wasser besprengt, zu Pulver zerfallen ist) in eine Retorte, deren Hals in ein mit Quecksilber angefülltes und mit Quecksilber gesperrtes Gefäß geleitet wird, und erwärmt die Retorte durch Lampenfeuer. Das Ammoniakgas entwickelt sich schnell, drängt das Quecksilber aus dem Gefäß und füllt statt dessen dasselbe an. Der Salmiak braucht zu seiner Zersetzung nur die Hälfte seines Gewichts Kalks; um aber die Berührungspunkte zwischen den zwei pulverigen nicht flüssig werdenden Substanzen zu vermehren, mithin die Gasentbindung zu beschleunigen, ist es zweckmäßig, den Kalkzusatz bis zu gleichem Gewicht des Salmiaks zu vermehren. Der Salmiak besteht aus Ammonium (metall) und Chlor, ist also Chlorammonium; wird er nun der Einwirkung der Kalkerde ausgesetzt, so strebt das metallische Radikal derselben, das Calcium, sich mit dem Chlor zu verbinden, tritt daher seinen Sauerstoff an 1 Doppelat. Wasserstoff des Ammoniums ab, so daß aus beiden Wasser entsteht; das Ammonium aber, welches durch den Verlust von 1 Doppelat. Wasserstoff zu Ammoniak geworden ist, geht nun als Gas über. Der Rückstand in der Retorte besteht folglich aus Chlorcalcium mit Überschuß an Kalkerde, wovon ersteres durchs Auslaugen getrennt werden kann.

Das Ammoniakgas ist ungefärbt und durchsichtig, wie die atmosphärische Luft; sein Geschmack ist scharf und kaustisch; doch nicht in dem hohen Grade, wie bei den feuerbeständigen Alkalien, wirkt auch auf die thierischen Substanzen nicht gleich diesen zerstörend. Der Geruch des Ammoniakgases ist sehr stechend, reitzend, erweckend; es ist aber weder zum Athmen noch zur Unterhaltung der Flamme geschickt; es ist vielmehr selbst brennbar, und obschon es sich nicht anzünden läßt, sondern höchstens auf kurze Zeit die hineingetauchte Kerzenflamme etwas vergrößert, so bildet doch ein Gemenge aus Sauerstoffgas und dieser Gasart ein durch den elektrischen Funken entzündliches Knallgas, welches nach der Verpuffung nebst dem gebildeten Wasser Stickgas zurückläßt. Es wirkt auf die Pflanzenfarben und auf Säuren, wie die übrigen Alkalien. Leitet man das gasförmige Ammoniak durch eine glühende gläserne oder porcellanene Röhre hindurch, so zerfällt es ganz in Stickgas und Wasserstoffgas, am schnellsten, wenn sich in den Röhren Porcellanscherben, oder noch besser Metallstückchen (vorzüglich von Eisen und Kupfer) befinden; die Metalle werden dabei verändert, z. B. das Kupfer gelb und weiß gefleckt, das Eisen spröde, welches letztere auch wirklich Stickstoff aufnimmt, der bei einer Auflösung des Eisens in Säuren als Ammoniak hervortritt. Mehrere Metalloxyde werden von dem Ammoniak unter Wasserbildung

desoxydirt. Kohle, in gasförmiges Ammoniak gebracht, verschluckt dasselbe schnell. Bei hoher Temperatur verbindet sich die Kohle mit dem Ammoniak, und es wird Blausäure erzeugt. Das Ammoniakgas ist ferner fähig, mit einer großen Menge Chlormetalle Verbindungen einzugehen. Kommt Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, Kohlensäure, Essigsäure, Salzsäure, in Berührung, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schneeartigen Niederschlag. Mit den Sauerstoffsäuren erzeugt es eigenthümliche Salze, die aus der angewandten Säure und Ammoniak bestehen, dagegen es durch die Wasserstoffsäuren in Ammoniummetall verwandelt wird, das nun mit dem Radikal jener Säuren zu einem salzähnlichen Körper zusammentritt. Ein Volum gasförmige Salzsäure verbindet sich z. B. mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak (Chlorammonium). Bringt man Ammoniakgas mit Chlorgas in Berührung, so findet eine Entzündung mit rother Flamme statt, es bildet sich Chlorammonium, und Stickgas wird frei. Wirkt auf Chlorammonium, welches in vielem Wasser aufgelöst ist, Chlorgas ein, so entsteht Salzsäure und gleichzeitig eine pomeranzengelbe ölartige Verbindung (Chlorstickstoff oder Knallchlor), welche aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Chlor zusammengesetzt ist. Diese ölartige Substanz verpufft bei der geringsten Erschütterung und unter anderweiten unbedeutenden Umständen auf die furchtbarste Weise. Mit Jod, den Oxyden von Silber, Gold und Platin entstehen ebenfalls stark verpuffende Verbindungen. Bei einer Temperatur von 45° unter dem Gefrierpunkt verwandelt sich das Ammoniakgas in eine tropfbare Flüssigkeit, die sich auch dadurch darstellen läßt, daß man das Ammoniakgas durch eine mit Quecksilber gesperrte Röhre leitet, eine Erweiterung derselben mit Baumwolle umgibt, diese mit tropfbarer schwefliger S. befeuchtet, und auf diese einen Luftstrom richtet. Die entstehende starke Kälte verdichtet das Ammoniakgas zur tropfbaren Flüssigkeit, die aber über —32 ins Kochen kommt und wieder Gasgestalt annimmt. Das Ammoniak besteht aus 81,13 Stickstoff und 18,87 Wasserstoff. 100 Kubikzoll Ammoniakgas werden durch den electrischen Funken zu 200 Kubikzoll eines Gemenges aus 150 Kubikzoll Wasserstoffgas und 50 Kubikz. Stickgas ausgedehnt, so daß demnach das Ammoniak als aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff zusammengesetzt anzusehen ist. Das Ammoniak wird, wenn es sich noch mit 1 Atom Wasserstoff verbindet, in eine metallähnliche Substanz (Ammonium) verwandelt, die aber nicht isolirt dargestellt werden kann. Wenn man, wie bei Zersetzung des Kalis, durch eine schwache elektrische Säule, Quecksilber als negativen Leiter anwendet, so setzt sich bei dem Ammoniak ebenfalls ein metallischer Körper am Quecksilber ab, es entsteht ein Quecksilberamalgam von silberweißer Farbe und dicker butterartiger Consistenz. Dieses Amalgam verwandelt sich aber beim Herausnehmen schnell, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volum wieder einnimmt. Durch Einwirkung der Elektrizität wird Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweicht, während der Wasserstoff sich an dem negativen Pol mit dem Ammoniak verbindet und damit das Metall bildet. Wenn man eine Quan-

tität des Ammoniumamalgams in eine Barometerröhre aufsteigen läßt, so wird es im luftleeren Raume zersetzt in Ammoniakgas und Wasserstoffgas, und zwar in dem Verhältniß, daß man das Ammonium aus 1 Vol. Stickstoffgas und 4 Vol. Wasserstoffgas zusammengesetzt ansehen kann. Eine dem Quecksilberamalgam ähnliche Verbindung scheint von Kupferfeilspähnen gebildet werden zu können. Werden nehmlich Kupferspähne in reinem sauerstoffreiem Ammoniakgas erhitzt, so absorbiren sie dieses Gas (oder vielleicht die Bestandtheile dieses Gases in dem veränderten Verhältnisse), und nehmen eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird diese Verbindung schnell in blaues Kupferammoniak verwandelt, wobei sie Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt. Durch Wasser wird das Ammonium unter Wasserstoffgasentwicklung in Ammoniak verwandelt; das Wasserstoffgas nimmt aber hiebei seinen Ursprung nicht, wie bei den Metallen der übrigen Alkalien der Fall ist, aus dem Wasser, sondern von dem Ammoniummetall selbst, welches nun durch den Verlust von Wasserstoff wieder zu Ammoniak zurückkehrt. Eben so entsteht, wie schon mehrmals erwähnt worden, Ammoniummetall, wenn Wasserstoffsäuren mit Ammoniak zusammenkommen, wo der Wasserstoff der Säure an das Ammoniak tritt, es in Metall verwandelt, das sich nun mit dem Radikal der Säure zu einer salzartigen Substanz verbindet. Das Ammonium ist zusammengesetzt aus 1 Doppelatom Stickstoff und 4 Doppelatom Wasserstoff, und besteht hieraus berechnet aus 78 Stickstoff und 22 Wasserstoff.

Das Ammoniak wird in Wasser aufgelöst als wässeriges Ammoniak unter der Benennung Salmiakgeist, flüssiges Ätzammoniak (Spiritus salis ammon. caustic., Liquor Ammonii caustici, Alkali fluor, Ammonia pura liquida) in den Apotheken aufbewahrt. Die Verwandtschaft des Ammoniakgases zum Wasser ist sehr stark; Eis, in Ammoniakgas gebracht, schmilzt augenblicklich; es absorbirt das Gas, und die Temperatur desselben wird beträchtlich niedriger. Kaltes Wasser absorbirt dieses Gas augenblicklich unter Temperaturerhöhung, und kann die Hälfte seines Gewichts davon aufnehmen. In einem mit Ammoniakgas gefüllten weiten Glase steigt das Wasser so schnell, wie im leeren Raume auf, wobei das Glas meistentheils durch den heftigen Stoß der Wassersäule zerschlagen wird. Um eine gesättigte Auflösung des Ammoniakgases in Wasser darzustellen, muß man das Gas bis auf den Boden des Gefäßes leiten und es so lange einströmen lassen, als das Wasser davon auflösen kann. Die gewöhnlichste Methode, den Salmiakspiritus darzustellen, ist folgende: Ein Theil gebrannter Kalk wird mit einer hinreichenden Menge heißen Wassers besprengt, damit er in Pulver zerfalle. Dieses Kalkpulver kommt nun in eine Retorte, in welche hierauf noch 1 Theil zerriebener Salmiak und 4 Th. Brunnenwasser geschüttet werden. Nachdem dann möglichst schnell eine weite Vorlage, die 1 Th. Wasser enthält, luftdicht mit nasser Schweinsblase anlutirt worden ist, werden bei nach und nach verstärktem Feuer 2 Theile abdestillirt, so daß nach beendigter Arbeit der Inhalt der Vorlage 3 Theile ausmacht. Man kann auch

den Kalk mit Wasser zu einem Brei anrühren, diesen in die Retorte gießen, hierauf den gestoßenen Salmiak hinzusetzen und, nachdem das Gefäß stark umgeschwenkt worden, wie angegeben, verfahren. Diese Methode hat das Unbequeme, daß die Entbindung des Ammoniaks so schnell erfolgt, daß die größte Eile des Arbeiters einen Verlust dieses flüchtigen Geistes nicht verhindern kann; dabei gewinnt das zurückbleibende Chlorcalcium eine Felsenfestigkeit, die es schwer macht, es ohne Verlust der Retorte herauszubringen. Etwas leichter geht die Ablösung und Trennung des Chlorcalciums von statten, wenn dem eingesetzten Gemenge eine verhältnißmäßige Portion Kochsalz zugesetzt wird; aber alle Schwierigkeiten werden dennoch nicht beseitigt, und die Arbeit bleibt immer noch sehr beschwerlich. Zweckmäßiger bleibt es daher, das Ammoniak aus einem trocknen Gemenge aus Kalkerde und Salmiak gasförmig zu entbinden und in die bestimmte Menge Wasser zu leiten, indem der Salmiak auch durch trocknen Kalk vollständig zersetzt wird, nur nimmt, da zuletzt bis zum Glühen des Retortenbodens verstärkte Hitze gegeben werden muß, das Destillat bisweilen einen brandigen Geruch an. Wird jedoch das Gemenge aus Kalkerde und Salmiak etwas befeuchtet, so erfolgt die Entbindung des Ammoniakgases schon bei geringer Hitze, und man erhält ein untadelhaftes Produkt. Geiger nimmt auf 1 Pfund Salmiak 1 ½ Pfund gebrannten Kalk, löscht denselben zuvor mit dem dritten Theil seines Gewichts Wasser zu einem Pulver, bringt das Ganze in eine gläserne Retorte und benetzt es noch mit Wasser, jedoch nur mit so viel, daß das Ganze nicht breiartig wird, sondern sich bei tüchtigem Umschütteln nur in Klumpen ballt. Die Retorte wird in ein Sandbad gesetzt und an den Hals derselben ein gewöhnlicher tubulirter Kolben mit einem Teig von Mehl oder mit feuchter Blase als Vorlage dicht angekittet, in dessen Tubulus eine heberförmig gebogene Glasröhre mit einem kurzen und einem langen Schenkel eingekittet wird, daß der kürzere Schenkel derselben bis nahe an den Boden der Vorlage reicht, jedoch so, daß er von der überdestillirenden tropfbaren Flüssigkeit 1—2 Zoll entfernt ist, während der länger ausgehende Schenkel in eine lange Flasche hinabsteigt, in der sich 1 ½ Pfund Wasser befinden. Diese Vorlagflasche muß hier besonders hoch, und die Röhre 6—10 Zoll unter Wasser getaucht seyn; auch muß sie kalt gehalten werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als sich Ammoniak entwickelt, worauf man so viel destillirtes Wasser noch zusetzt, daß mit Einschluß des in den tubulirten Kolben tropfbar übergegangenen Destillats das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 3 Pfund beträgt. Der Rückstand in der Retorte bleibt, wenn die Befeuchtung gut getroffen ist, in derselben Form liegen, und kann leicht herausgeschüttet werden. Bei dieser Vorrichtung kann, wenn auch wegen aufhörender Gasentwicklung in dem Apparate ein luftleerer Raum entstehen sollte, die Flüssigkeit aus der Vorlagflasche nur in den tubulirten Kolben, der das tropfbar übergehende Destillat enthält, gedrückt werden, so daß also dadurch kein Nachtheil herbeigeführt wird. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Chlorcalcium und Kalk, kann leicht herausgeschüttet und auf reines Chlorcalcium benutzt werden. Die Bereitung der Ätzammoniakflüssigkeit läßt

sich auch sehr zweckmäßig in einer gewöhnlichen Destillirblase, die jedoch mit einem zinnernen Helme und einem zinnernen Kühlrohre versehen seyn muß, vornehmen. Man löscht nach Lange (Praktische Erfahrungen S. 43) den gebrannten Kalk (1 Th.) in der Blase selbst, indem man zugleich den Helm darauf setzt. Durch die sich entbindenden heißen Dämpfe wird die Blase von allem fremdartigen Geruch gereinigt. Hierauf ist an die untere Mündung des Kühlrohrs eine knieförmige Röhre von Weißblech mit nasser Schweinsblase anzulutiren, welche bis auf den Boden der die vorgeschriebene Menge (1 ½ Theil) Wasser enthaltenden Vorlage reicht, an welcher letzterer mit einem Papierstreifen bemerkt werden muß, wie viel überdestillirt werden darf. Hat sich die Blase etwas abgekühlt, so bringt man den Salmiak (1 Theil) und das Wasser (4 Th.) hinein und rührt das Ganze gut durcheinander, verstreicht die Fugen mit einem auf grobe Leinwand gestrichenen dicken Mehlkleister und legt noch Streifen naßgemachter Blase darüber, die mit Bindfaden gut zu befestigen sind. Damit das Ammoniakgas den Helm nicht so leicht abwerfe, beschwere man ihn mit einem halben Zentnergewicht und befestige ihn noch außerdem mit Stricken an die Griffe der Blase. Die Vorlage darf wegen der anfangs sehr heftig sich entbindenden Dämpfe von Ammoniakgas nicht gleich von Anfang an luftdicht verschlossen werden, sondern erst dann, wenn die ersten 4 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind, ist die vorher nur lose angelegte Schweinsblase mit Bindfaden zu befestigen. Das Feuer unter der Blase braucht nur mäßig unterhalten zu werden, muß aber sogleich beginnen, nachdem der Salmiak zugeschüttet worden ist, weil sich sonst der Kalk auf dem Boden der Blase festsetzt und Stoßen, so wie ungleichmäßiges Entweichen des Ammoniakgases verursacht. Die Destillation wird beendigt, wenn das Destillat in der Vorlage 3 Th. beträgt. Nach beendigter Arbeit gießt man etwas Wasser in die Blase, bringt den Inhalt in einen leinenen Spitzbeutel, und dampft das Filtrat in einem eisernen Kessel zur Trockne ab. Das auf diese Weise gewonnene Chlorcalcium kann zur Darstellung des absoluten Alkohols oder zum anderweitigen Gebrauch verwendet werden. Das wässerige Ammoniak besitzt bis auf die Form, die Eigenschaften des gasförmigen; vollkommen gesättigt hat es ein spec. G. von 0,872; bei großer Kälte nimmt das Wasser noch etwas über die Hälfte seines Gewichts vom Ammoniakgase auf, so daß das spec. Gew. bis auf 0,850 sinkt. Flüssiges Ammoniak ist leichter, als Wasser, und je leichter es ist, desto mehr enthält es Ammoniak. Das officinelle wässerige Ammoniak besitzt gewöhnlich eine Eigenschwere von 0,965—0,975. Der Geruch desselben ist gleich dem Ammoniakgase eigenthümlich durchdringend, daher es als starkes Riechmittel und Belebungsmittel bei Ohnmachten Hülfe leistet. Sein Geschmack ist scharf laugenhaft, so daß es auf der Zunge und Haut Blasen zieht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht daraus Ammoniak; es kommt bei + 36° R. ins Kochen und das Gas verfliegt; dieser Siedpunkt steigt höher und höher, je weniger gesättigt das flüssige Ammoniak ist. In starker Kälte erstarrt es zu einer gallertartigen Masse, bei langsamer Erniedrigung der Temperatur bi zum Gefrierpunkte schießt es in langen Nadeln an. Das wässerige Ammoniak löst meh-

rere Metalloxyde auf, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zink, Wismuth ꝛc.; wird es daher den metallischen Auflösungen im Übermaße zugesetzt, so löst es das zuerst gefällte Oxyd wieder auf. Das metallische und oxydirte Kupfer löst sich mit blauer Farbe in dem Salmiakgeist auf, und diese Auflösung kann krystallisiren (s. Cuprum). Das Nickeloxyd gibt gleichfalls mit dem wässerigen Ammoniak eine blaue Auflösung, und in Berührung mit den Oxyden des Quecksilbers, Bleies und Braunsteins erleidet das Ammoniak eine Zersetzung, indem dessen Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Oxyde Wasser bildet, der Stickstoff aber als Gas entweicht. Thierische Substanzen werden vom Ammoniak nur wenig verändert oder angegriffen, nur einige wenige werden davon aufgelöst.

Die Ammoniaksalze sind farblos, haben einen stechend salzigen Geschmack, sind alle in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich, verflüchtigen sich im Feuer entweder ohne Zersetzung (Salmiak), oder sie werden zerlegt (phosphorsaures Ammoniak). Sie bilden mit Salzen, die fixe Basen enthalten, gerne Doppelsalze. Mit fixen Alkalien oder Kalkerde zusammengerieben, entwickeln sie bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak; in der Hitze werden sie durch jede fixe Base zerlegt. Die Ammoniaksalze, die mit Sauerstoffsäure entstehen, können ohne Wasser nicht bestehen. Wird eine mit Salpeter-, Salz- oder Essigsäure befeuchtete Röhre nahe über eine Substanz gebracht, welche Ammoniak aushaucht, aber in so geringer Menge, daß es nicht mehr durch den Geruch erkannt werden kann, so entsteht noch ein leichter Rauch um die Röhre von sich verdichtetem Salze. Nach Jonnston (Centr. B. 1832 S. 255) läßt sich Ammoniak in sauren Auflösungen daran erkennen, daß, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd zusetzt, dann das Ganze zur Trockne abdampft und mit ein wenig Wasser hinstellt, schwefelsaures Ammoniak-Eisen mit purpurner Farbe in regelmäßigen Oktaedern krystallisirt. Eine gut bereitete Ammoniakflüssigkeit muß hell, klar und farblos seyn, auch keinen empyreumatischen Beigeruch besitzen, welcher dann entsteht, wenn der Salmiak oder der gebrannte Kalk mit irgend einer verbrennlichen Materie gemengt gewesen seyn sollte, oder wenn statt des Salmiaks vorher geröstetes schwefelsaures Ammoniak zur Ausscheidung des Ammoniaks verwendet worden ist, das noch empyreumatisches Öl enthält. Sie darf, außer Ammoniakgas und Wasser, nichts Fremdartiges enthalten, muß sich daher in der Wärme gänzlich verflüchtigen. Enthält sie Kohlensäure, so bewirkt hinzugesetztes Kalkwasser eine milchige Trübung, und zugetröpfelte verdünnte Schwefelsäure verursacht ein Aufbrausen; ein geringer Gehalt an Kohlensäure macht jedoch das Präparat nicht verwerflich; denn so wie der Salmiakgeist nur einige Minuten der Luft ausgesetzt gewesen ist, so muß nothwendig das Ammoniak Kohlensäure daraus angezogen haben. Es entsteht dann auch, wenn man ihn mit Alkohol vermischt, eine milchige Trübung von sich ausscheidendem kohlensaurem Ammoniak. Zuweilen finden sich auch Spuren von Salmiak oder Kochsalz, so wie von schwefelsauren Salzen in der Ammoniakflüssigkeit, die bei der Destillation mit übergegangen sind, oder dadurch hineingebracht worden seyn können, daß nicht destillirtes, sondern gemeines Brunnenwasser vorgeschlagen worden. Es ent-

stehen dann durch hineingetröpfelte Silbersalpeterlösung und Barytsalzauflösungen weiße Niederschläge. Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salzsäure beinahe gesättigt und dann mit sauerkleesaurem Ammoniak versetzt, so entsteht, wenn Kalk oder ein Kalksalz vorhanden war, ebenfalls ein weißer Niederschlag von sauerkleesaurer Kalkerde. Übrigens dürfen durch Schwefelwasserstoffgas, und Kaliumeisencyanür keine Färbungen oder Niederschläge darin entstehen, gegentheils sonst Metallverunreinigungen vorhanden sind. Ist die Ätzammoniakflüssigkeit aus einer Destillirblase abgezogen worden, so ist stets etwas Zinnoxydul in ihr aufgelöst, welches sich aber mit der Zeit als Zinnoxyd niederschlägt; so lange es noch aufgelöst ist, bringt zugesetzte Goldauflösung in der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit einen purpurfarbigen Präcipitat oder eine dergleichen Trübung hervor.

Eine Mischung aus 2 Theilen officinellen Alkohol (Spiritus vini rectificatissimus) mit 1 Theil Ätzammoniakflüssigkeit gibt den weinigen Salmiakgeist, die weinige Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammonii vinosus, Spiritus salis ammoniaci vinosus), die in ihren Eigenschaften mit der wässerigen Ammoniakflüssigkeit übereinkommt und sich nur durch ihren schwächern Geruch und Geschmack von ihr unterscheidet.

Werden in 12 Unzen Alkohol drei Drachmen Anisöl aufgelöst und dieser Auflösung dann 3 Unzen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, so erhält man die anishaltige Ammoniakflüssigkeit (Liquor Ammonii anisatus. Spiritus salis ammoniaci anisatus). Die Auflösung des Öls in dem Alkohol muß vollständig erfolgt seyn, ehe die Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wird. Dieses Präparat besitzt eine hellgelbliche Farbe und ist klar und durchsichtig. In Wasser getröpfelt, macht sie dieselbe durch die sich abscheidenden Öltheilchen milchig. Auch in der Kälte scheidet sich das Öl aus, und bildet durch die ganze Flüssigkeit feine Krystalle, die aber in der Wärme wieder verschwinden. Die frühere Bereitung des anishaltigen Ammoniakgeistes, darin bestehend, daß von einem Gemenge aus 6 Unzen Salmiak, 12 Unzen Pottasche, 3 Unzen Anissaamen und 48 Unzen gewöhnlichen Weingeist 30 Unzen abgezogen wurden, lieferte ein Präparat, das sich von den nach obiger verbesserten Vorschrift bereiteten dadurch unterschied, daß es statt Ätzammoniak kohlensaures Ammoniak aufgelöst enthielt. Bleibt es einige Zeit ruhig stehen, so scheidet sich aber fast alles kohlensaure Ammoniak in Krystallen aus, so daß am Ende fast nur die geistige Auflösung des Anisöls zurückbleibt.

Die hier und da noch gebräuchliche Fenchelammoniakflüssigkeit (Liquor Ammonii foeniculatus) kann auf dieselbe Weise, wie die Anisammoniakflüssigkeit dargestellt werden, nur daß man statt des Anisöls Fenchelöl in Alkohol auflöst. Das Eau de Luce, Luzienwasser, wird durchs Vermischen einer Auflösung von 6—10 Gran spanischer Seife und 15 Tropfen rektifizirten Bernsteinöl in 1 Unze Alkohol mit 4 Unzen Ätzammoniakflüssigkeit bereitet. Das flüssige flüchtigölichte Salz (sal volatile oleosum) wird nach den ältern Vorschriften auch durch Destillation des Salmiaks mit Pottasche, mehreren gewürzhaften Substanzen und Alkohol bereitet. Es läßt sich aber

zweckmäßiger durchs Vermischen einer Lösung von 1 Scrupel Rosmarinöl und 4 Scrupel von jedem Gewürznelken-, Zimmt- und Zitronenöl in 2 Unzen Alkohol mit 1 Unze nach und nach zugesetzter Ätzammoniakflüssigkeit darstellen.

Alle Präparate, die Ätzammoniakflüssigkeit enthalten, müssen in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Schwefel und Ammoniak verbinden sich nicht mit einander; daher hat auch die Ätzammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf den Schwefel, die in der Hitze nur dann erfolgt, wenn ein Theil Ammoniak zerlegt, und Stickgas ausgeschieden wird. Es ist daher nur das Ammonium, welches mit dem Schwefel in Verbindung treten kann, mit welchem es sich gleich den Metallen der fixen Alkalien in mehreren Verhältnissen vereiniget. Das 1te Schwefelammonium bildet sich, wenn man Ammoniakgas mit der Hälfte seines Volumens Schwefelwasserstoffgas in Berührung bringt, wo der Wasserstoff des letztern gerade hinreichend ist, das Ammoniak zu Ammoniummetall umzuändern, welches sich nun mit dem Schwefel, der aus dem Schwefelwasserstoff frei wird, zu erstem Schwefelammonium vereinigt, das sich zu einer weißen krystallinischen Materie condensirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man 1 Atom des ersten Schwefelkaliums oder Schwefelcalciums mit 1 At. Salmiak vermengt und das Gemeng in einer Retorte mit angefügter Vorlage erhitzt. In diesem Fall erfolgt ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile des Schwefelmetalls und des Salmiaks; das Chlor des letztern tritt an das Metall des Sulfurids, während das Ammonium des Salmiaks sich mit dem Schwefel zu Schwefelammonium verbindet, das sich in der kalt zu haltenden Vorlage krystallisirt, das neugebildete Chlormetall aber als feuerbeständig in der Retorte zurück bleibt. Das Schwefelammonium riecht durchdringend nach Ammoniak und Hydrothionsäure. In flüssiger Form kann es leicht auf die Weise dargestellt werden, daß man von einer bestimmten Quantität Ätzammoniakflüssigkeit die Hälfte mit Schwefelwasserstoffs. sättigt, wo hydrothionsaures Schwefelammonium entsteht, und dieses nun mit der andern Hälfte der Ätzammoniakflüssigkeit vermischt. Das zugesetzte Ammoniak reicht gerade hin, durch den Wasserstoff der in dem hydrothions. Ammonium enthaltenen Hydrothionsäure in Ammonium und dann durch den Schwefel der Säure in Schwefelammonium verwandelt zu werden, so daß jetzt das Ganze aus einer Auflösung des ersten Schwefelammoniums besteht. Das trockne Schwefelammonium, aus der Luft schnell Sauerstoff anziehend, zerfließt zu einer rauchenden gelben Flüssigkeit, welche aus einer höhern Schweflungsstufe des Ammoniums und aus Ammoniak besteht. In Wasser löst es sich farblos auf und geht mit den elektronegativen Schwefelmetallen Verbindungen ein.

Das erste Schwefelammonium geht mit der Schwefelwasserstoffsäure eine Verbindung ein, die den Namen hydrothionsaures Schwefelammonium, Hydrothionschwefelammonium erhalten hat, und sowohl

auf trocknem als auf nassem Wege dargestellt werden kann. Wenn man gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas mit einander mischt, so wird die eine Hälfte des letztern dazu verwendet, das Ammoniak auf die obenerwähnte Weise in Schwefelammonium zu verwandeln, das nun mit der andern Hälfte Schwefelwasserstoffgas zu hydrothionsaurem Schwefelammonium zusammentritt. Dieses setzt sich auf den Wänden des Gefäßes, in welchem die Gase zusammen gebracht wurden, in dünnen, durchsichtigen, farblosen Blättchen ab, welche nach Thenard's Angabe in einer verstopften Flasche oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur andern sublimiren, je nachdem das Glas von ungleichen Luftzügen berührt wird. Das krystallisirte hydrothionsaure Schwefelammonium zieht in der Luft augenblicklich Feuchtigkeit an und wird, indem sein Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet, in zweites Schwefelammonium verwandelt, das sich mit gelber Farbe in Wasser auflöst. Man wendet dieses Präparat in flüssiger Gestalt als Reagens sehr häufig an und bereitet es zu diesem Behuf auf die Weise, daß man Schwefelwasserstoffgas so lange in Ätzammoniakflüssigkeit leitet, als es von dieser absorbirt wird. Das Gas ist aus Schwefeleisen, welches man in einem geräumigen Glase mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, zu entwickeln und durch ein zweischenkeliges Gasleitungsrohr, welches luftdicht mittelst eines durchbohrten Korks in der Mündung des Glases befestiget ist, in die Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem hohem Glas mit engem langem Halse befindet, so zu leiten, daß der äußere Schenkel des Gasleitungsrohrs bis auf den Boden des Glases reicht. Die Arbeit wird beendigt, wenn die aus dem Rohr hervortretenden Gasblasen nicht mehr verschwinden, sondern durch die Flüssigkeit emporsteigen, ohne von derselben in ihrem Umfange vermindert zu werden. Enthält das Schwefeleisen noch metallisches Eisen, so entwickelt sich dann auch reines Wasserstoffgas, welches nicht absorbirt wird. Fängt dieses an, stark nach Schwefelwasserstoffgas zu riechen, so gilt dieß als Zeichen, daß das Ammoniak mit letzterem gesättigt sey. Das fertige Präparat darf dem Einfluß der Luft nicht lange ausgesetzt bleiben, sondern muß sofort auf mehrere kleine Gläser gefüllt werden, die luftdicht zu verschließen und an einem kühlen Ort aufzubewahren sind. Das wässerige, hydrothionsaure Ammonium ist eine farblose, unangenehm nach Hydrothionsäure riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft zuerst in zweites Schwefelammonium und dann unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligsaures Ammoniak verwandelt. So lange es noch unverändert geblieben ist, erscheint es völlig farblos oder doch nur schwachgelb gefärbt und entwickelt auf Zusatz von Säuren brausend Schwefelwasserstoffgas, ohne dabei milchig zu werden, oder Schwefel fallen zu lassen. Hat es aber Schwefel abgesetzt, so ist es dann als unbrauchbar zu verwerfen. Das krystallisirte hydrothions. Schwefelammonium besteht aus 1 At. Schwefelammonium und 1 At. Hydrothionsäure. Die Auflösung dieses Salzes verhält sich im Allgemeinen gegen die Metallsolutionen, wie das Schwefelwasserstoffgas, nur werden durch dieselbe auch alle Metalle, die durch das bloße Gas nicht gefällt werden, niedergeschlagen.

Das zweite Schwefelammonium ist unter der Benennung flüchtige Schwefelleber (Hepar sulphuris volatile), rauchender oder flüchtiger Schwefelgeist (Spiritus sulphuris volatilis s. fumans Beguini), als Arzneimittel in den Apotheken aufgenommen worden. Zur Darstellung dieses Präparats wird ein Gemenge aus 3 Unzen gepulverten, gebrannten Kalks, 2 Unzen Salmiak und 1 Unze Schwefelblumen in eine Retorte gegeben, an welche eine 3 Unzen Wasser enthaltende Vorlage so angefügt worden ist, daß der Hals der Retorte so weit hineinreicht, daß seine Mündung von dem vorgeschlagenen Wasser gesperrt werde. Die Destillation geschieht dann, nach Verschließung der Fugen mit Schweinsblase, bei allmählig verstärktem Kohlenfeuer, bis nichts mehr übergeht, d. h. bis sich keine gelbe Flüssigkeit mehr in dem Retortenhalse sammelt. In der Vorlage findet sich nun nach beendigter Operation das verlangte Präparat, welches in mehrere kleine Gläser zu vertheilen und gegen den Luftzutritt aufs sorgfältigste geschützt aufzubewahren ist. Wird kein Wasser vorgeschlagen, so erhält man wasserleeres Schwefelammonium, welches zwar auch flüssig erscheint, aber so flüchtig ist, daß es nur durch starke Abkühlung der Vorlage verdichtet werden kann. Beim Erhitzen des Gemengs aus Salmiak, Kalk und Schwefel wird ein Theil der Kalkerde zu Calcium reducirt, indem der Sauerstoff derselben sich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelsäure verbindet, die mit dem unzersetzten Theil Kalkerde zu Gyps zusammentritt; das Calcium vereinigt sich nun, das Ammonium aus dem Salmiak verdrängend, mit dem Chlor desselben zu Chlorcalcium, (salzsaurem Kalk), und das in Freiheit gesetzte Ammonium löst sogleich im Entstehungsmomente den vorhandenen Schwefel auf, bildet damit Schwefelammonium, das gasförmig in die Vorlage übergehend, von dem Wasser zu wässerigem Schwefelammonium aufgenommen wird. Die Destillation dieser Schwefelverbindung erfolgt leichter, wenn man dem Salmiak statt Schwefel und Ätzkalk drittes Schwefelkalium zusetzt. Eine andere Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats hat Trommsdorf beschrieben (s. dessen Jour. d. Pharm. B. 23. St. 2. S. 41). Man gebe 6 Unzen Ätzammoniakflüssigkeit und 1 Unze Schwefelpulver in ein hohes cylindrisches Glas, und lasse so lange Schwefelwasserstoffgas hineinströmen, bis aller Schwefel aufgelöst ist. Das in diesem Proceß sich auf Kosten des Schwefelwasserstoffs bildende erste Schwefelammonium wird durch den zugesetzten Schwefel in zweites oder drittes Schwefelammonium verwandelt, das unfähig ist, sich mit der Hydrothionsäure zu einem Schwefelsalz zu verbinden. Das officinelle Schwefelammonium, die flüchtige Schwefelleber ist eine goldgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft weiße Dämpfe ausstößt und einen durchdringenden ammoniakalischen schwefelwasserstoffartigen Geruch besitzt. Das Rauchen hat seinen Grund in der durch den Sauerstoff der Luft bewirkten Oxydation der flüchtigen Verbindung, wodurch sie als Staub niedergeschlagen wird. Auf Zusatz von Säuren erfolgt reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von Schwefel, indem bei Anwendung einer Sauerstoffsäure sich diese mit dem Ammoniak zu einem Salz verbindet, während der Wasserstoff

des zu Ammoniak zurückgekehrten Ammoniums mit einem Antheil Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas zusammentritt, der übrige Schwefel aber in Substanz ausgeschieden wird; bei Zusatz einer Wasserstoffsäure aber überläßt diese ihren Wasserstoff an den Schwefel, und ihr Radikal verbindet sich mit dem Ammonium zu einer Chlorverbindung. Kommt die flüchtige Schwefelleber mit Schwefel in Berührung, so löst sie nach und nach noch eine große Menge desselben auf, verliert die rauchende Eigenschaft und verwandelt sich in eine ölartige Flüssigkeit, die wahrscheinlich die höchste Schwefelungsstufe des Ammoniums darstellt. Dieses Präparat dient ebenfalls, wie das Schwefelwasserstoffgas und wie das hydrothionsaure Schwefelammonium zur Entdeckung der in einer Flüssigkeit aufgelösten Metalle, und fällt selbst diejenigen Metalle, die von der Schwefelwasserstoffsäure nicht niedergeschlagen werden. Die Niederschläge, die dadurch entstehen, sind Schwefelmetalle mit Überschuß an Schwefel. Das Schwefelammonium muß die angegebenen Eigenschaften besitzen und sich vollkommen beim Erhitzen verflüchtigen. Hat es durch allmähligen Zutritt des Sauerstoffs eine Zersetzung erfahren, so ist es durch den ausgeschiedenen Schwefel trübe, und es entwickelt sich daraus bei Zusatz einer Säure kein Schwefelwasserstoffgas mehr.

Amylum. Stärkmehl. Kraftmehl. Satzmehl. Stärke.

Das Stärkmehl kommt in vielen Pflanzen vor, vorzüglich in den Samen der Getreidarten, in den Kartoffeln, den Wurzeln der Zeitlose, der Bryonie, der Salep, der Aron, überhaupt in den weißen Knollen und Wurzeln, im Stamme vieler Palmen, so wie in manchen Rinden, Obstarten u. s. w. Das Stärkmehl liegt in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, weißer, glänzender Körner, die jedoch keine Krystalltextur zeigen.

Um Stärkmehl im Kleinen darzustellen, vermische man Weizenmehl mit kaltem Wasser, so daß ein fester Teig daraus entsteht, und knete diesen unter einem dünnen Wasserstrahl und über einem großen mit einem Haarsiebe bedeckten Gefäße so lange, bis das Wasser nicht mehr milchig oder trübe, sondern ganz klar abfließt. Auf diese Art wird das pulverartige Satzmehl durch das Wasser weggespühlt, welches in dem Auswaschwasser in der Ruhe zu Boden fällt, während die eiweiß- und die schleimig zuckerartigen Bestandtheile des Mehls sich in dem Wasser auflösen, der Kleber aber als eine zähe zusammenhängende Substanz in der Hand zurückbleibt. Man gieße hierauf die über dem abgelagerten Stärkmehl stehende Flüssigkeit ab, wasche dasselbe mehreremale mit kaltem Wasser aus und trockne es in mäßiger Wärme. Im Großen geschieht die Darstellung des Stärkmehls meistens aus Weizen oder auch aus Gerste. Der Weizen wird in kaltem Wasser eingeweicht, bis er, zwischen den Fingern gedrückt, milchig ist; dann wird er in Säcken unter Wasser geknetet, oder unter Mühlsteinen so lange gepreßt, als das Wasser, welches durch ein Haarsieb abläuft, milchig erscheint. In der Ruhe lagert sich dann die Stärke ab, die mit etwas Kleber, der sich oben auf befindet, ver-

unreinigt ist; nachdem dieser abgenommen worden, wird die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser gereinigt, hierauf in mit Leinwand überzogene Körbe zum Abtropfen gebracht, und nachdem sie etwas abgetrocknet und in Stücken zerschnitten ist, auf Leinwand zuerst an der Luft und zuletzt vollends an der Sonne oder in einer heißen Stube getrocknet. Die Ausscheidung der Stärke erfolgt vollständiger, wenn der geschrotene Weizen, mit Wasser übergossen, der Gährung überlassen (wobei sich der Kleber in der erzeugten Essigsäure auflöst) und dann, wie vorher, behandelt wird. Beim Trocknen derselben bemerkt man immer, daß sie unregelmäßige aber einander ähnliche 4seitige Säulen bildet. Um aus den Kartoffeln die Stärke zu gewinnen, werden diese zerrieben, mit Wasser geknetet und ausgewaschen, so lange dieses milchig durch ein Haarsieb läuft. Die Stärke, welche sich in dem Wasser schnell absetzt, ist dann mit frischem Wasser einigemal auszuwaschen und, wie oben angegeben, zu trocknen. Die aus dem Weizen geschiedene Stärke ist die reinste und feinste, enthält jedoch etwas Kleber innig gebunden, wodurch sie sich von der Kartoffelstärke, die übrigens nicht aus so feinen Theilen besteht, unterscheidet.

Das Stärkmehl hat in seinem reinsten Zustande eine schöne weiße Farbe, zeigt unter dem Mikroscope ein körniges Gefüge und knirscht zwischen den Fingern. In kaltem Wasser löst es sich nicht auf, zerfällt aber sehr bald zu einem feinen Pulver und bildet damit eine milchige Flüssigkeit, aus der es sich bald wieder abscheidet. Wird das Stärkmehl mit kaltem Wasser angerührt und dann damit bis zum Kochen erhitzt, so löst es sich auf, eine aufgequollene durchscheinende schlüpferige Masse, den Kleister, bildend, der einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzt, während das Satzmehl selbst geruch- und geschmacklos ist. Läßt man den Kleister mit vielem Wasser kochen, so verliert er seine Eigenschaft, eine gallertartige Consistenz anzunehmen, größtentheils; bleibt er aber an der Luft stehen, so verliert er allmählig seine Form, nimmt einen sauren Geschmack an, und seine Oberfläche überzieht sich mit Schimmel. Alkohol, Äther, fette und ätherische Öle zeigen keine Einwirkung auf das Stärkmehl; ätzende Alkalien lösen es auf, und die entstandene gallertartige Verbindung ist in Alkohol auflöslich. Galläpfeltinktur und andere gerbstoffhaltige Abkochungen von Pflanzentheilen bringen in der Stärkmehlauflösung einen reichlichen braunen flockigen Niederschlag hervor, der über 40° R. in der Flüssigkeit wieder verschwindet (daher auch Stärkmehl sich über diesen Grad in Galläpfeltinktur auflöst), beim Erkalten unter 40 aber aufs neue erscheint. Daher trübt sich ein Chinadecokt, welches eine dergleichen Verbindung enthält, beim Erkalten. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Jods gegen Stärkmehl, welches dadurch intensiv blau gefärbt wird. Jod und Stärkmehl gehen eine chemische Verbindung ein, welche als ein voluminöser blauer Niederschlag erscheint, wenn man das Stärkmehl kalt in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auflöst und mit einer Auflösung von Jod in Alkohol präcipitirt. Die Jodstärke besitzt trocken ein gummiartiges glänzendes Ansehen, ist von schwarzblauer Farbe und löst sich in kaltem Was-

ser mit schön blauer Farbe auf. Wird zu dieser Auflösung vorsichtig Alkohol gesetzt, so schlägt sich die Jodstärke mit unveränderter Farbe nieder. Eine große Menge Alkohol aber zersetzt die Verbindung. Auch Zusatz von Salz- und Schwefelsäure scheidet die unveränderte Jodstärke ab. Anhaltendes Kochen der Auflösung der Jodstärke verflüchtigt endlich alles Jod daraus; auch im feuchten Zustande entweicht alles Jod aus dieser Verbindung mit dem W. Jod und Stärkmehl sind sich gegenseitig empfindliche Reagentien. Einige Tropfen Jodtinktur geben die geringste Menge Stärkmehl durch die sogleich entstehende blaue Farbe zu erkennen. Bei sehr wenig Jod und Stärkmehl entsteht aber nur eine violette oder röthliche Farbe, bei nur etwas größerm Verhältniß des Jods aber stets die indigblaue Färbung. Durch gelindes Rösten bis zu einer blaßgelben Farbe wird die Stärke in eine Art Gummi verwandelt, so daß sie sich gleich dem arabischen Gummi auch in kaltem W. auflöst. In der Kälte lösen die verdünnte Schwefel-, Salz- und Salpetersäure das Amylum bei längerer Einwirkung unverändert auf; wird 1 Theil Amylum mit 4 Th. Wasser und etwa 0,1 Vitriolöl anhaltend unter fleißigem Umrühren und unter beständiger Erneuerung des Wassers gekocht, so erscheint die kleisterartige Mischung bald dünnflüssig, die Stärke verwandelt sich anfangs in Gummi und endlich ist sie ganz in Zucker umgeändert. Die Säure wird hiebei nicht zerlegt und die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker erfolgt selbst ohne Mitwirkung der Säure, wenn man die Mischung aus Stärkmehl und W. in einem Papinischen Topf einer höhern Temperatur bis 128° R. etwa ½ Stunde lang aussetzt und dann das Ganze noch länger bei 80° R. auf einander einwirken läßt. Vitriolöl bildet mit dem Amylum eine schwarze steife Masse, die Auflösung scheint mehr mechanisch als chemisch zu geschehen, und Wasser scheidet daraus etwas Kohle aus. Salpetersäure verwandelt die Stärke unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure in Sauerkleesäure und Essigsäure. Wird verdünnte Salpetersäure mit Stärke destillirt, so erzeugt sich eine reichliche Menge Ameisensäure. Bei der trocknen Destillation liefert die Stärke kohlens. und brennbares Gas, Wasser, Essigs., wenig oder kein brenzliches Öl und Kohle. Die Kohle verbrennt im offenen Feuer, ohne merklichen Rückstand zu hinterlassen. Auf einem glühenden Eisen brennt die Stärke mit einer hellen Flamme, wie Zucker. Die Stärke ist zusammengesetzt aus 7 At. Kohlenstoff, 13 At. Wasserstoff und 6 At. Sauerstoff, woraus sich durch Rechnung findet: 44,00 Kohlenstoff, 6,67 Wasserstoff und 49,33 Sauerstoff.

Raspail (B. Repert. XXVIII. S. 52) glaubte durch mikroskopische Beobachtungen gefunden zu haben, daß die Stärkmehlkügelchen keine homogene Körper sind, sondern eine organische Struktur besitzen und aus 2 Theilen bestehen, nehmlich aus einer zarten durchscheinenden Hülle, welche im Wasser unauflöslich ist, und aus einer gummiartigen Substanz, welche sowohl im kalten als kochenden Wasser auflöslich ist. Wird das Stärkmehl mit Wasser erhitzt, so erweichen sich die Hüllen, ihr auflöslicher Inhalt schwillt auf und zersprengt die erstern oder dringt durch ihre Poren. Der Stärkkleister besteht demnach aus der völlig aufgelösten gummiartigen Substanz mit den zerrissenen Hüllen gemengt, welche durch ihre gallertartige Anschwellung und

ihren Zusammenhang untereinander der ganzen Masse ihre Consistenz und Halbdurchsichtigkeit ertheilen. Läßt man mit vielem Wasser verdünnten Kleister einige Zeit kochen, so ändern die Hüllen ihre Form, zertheilen sich in der Flüssigkeit und gehen zuletzt ganz in auflösliches Amylum über. Dieser Ansicht Raspail's stehen die Beobachtungen Fritzsche's (Poggend. Ann. B. XXXII. Nr. 9. u. 10.) geradezu entgegen. Er widerspricht, daß die Körner des Stärkmehls aus jenen beiden Stoffen zusammengesetzt seyen, indem er fand, daß sie von concentrischen Schichten gebildet werden, welche in dem Stärkmehl der verschiedenen Pflanzen in verschiedenen Formen über einander gelagert und von homogener Masse sind. Eine Auflösung in W. findet beim Kochen derselben auch nicht statt, sondern eine Auftreibung der Körner von ihrem innern Kerne aus und Ablösung der Masse in höchst feinen Flocken.

Payen und Persoz (Centr. Bl. 1834. S. 180 und 1835. S. 119) entdeckten in der gekeimten Gerste und andern gekeimten Getreidearten einen eignen Stoff, den sie mit dem Namen Diastace bezeichneten, welcher vorzüglich die Eigenschaft besitzt, die angeblichen Hüllen der Stärkmehlkörner schnell von der innern auflöslichen Substanz zu trennen. Sie läßt sich abgesondert darstellen, wenn man Gerstenmalz mit Wasser macerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, bis zur Flockenabsonderung erhitzt, wieder filtrirt und nun mit Alkohol die Diastace daraus präcipitirt. Erwärmt man Stärkmehl mit einer Auflösung dieses Stoffs bis auf 65—70, so wird die anfangs milchige, dann etwas verdickte Flüssigkeit bei anhaltendem Umrühren immer heller, und wenn sie nun flüssig, wie Wasser, geworden, und die Trennung der Hüllen erfolgt ist, bringt man das Ganze schnell zu einer Temperatur auf 95—100° C. Die unlöslichen Theile des Stärkmehls, die Hüllen, die in der Flüssigkeit entweder aufschwimmen oder sich am Boden ablagern, werden durchs Abschäumen oder klares Abgießen der Flüssigkeit entfernt, und hierauf die Flüssigkeit, nachdem sie durch Verdampfen so weit concentrirt worden ist, daß sie an dem Spatel, wie ein breites Tuch herabfließt, in ein kupfernes oder hölzernes Gefäß ausgegossen, wo sie beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Gallerte gesteht. Wird diese Gallerte in dünnen Schichten in einem trockenen Behältniß, wo Luftzug statt findet, ausgebreitet, so trocknet sie ganz aus und läßt sich dann zu gut haltbarem Mehl machen. Die Verfasser belegen diese Substanz mit dem Namen Dextrin, weil seine Auflösung in hohem Grade die Kraft hat, die Polarisationsebene des Lichts nach rechts zu kehren. Die Diastace hat aber auch die Eigenschaft, bei ihrer Einwirkung auf das Stärkmehl einen Theil desselben in Gummi und einen andern Theil in Zucker zu verwandeln, mit welchen beiden Substanzen sonach das Dextrin um so mehr vermengt ist, je länger die Diastace eingewirkt hat; ja bei fortgesetzter Einwirkung geht das Stärkmehl ganz in Gummi und Zucker über. Wenn aber das Gemenge bis zum Sieden erhitzt wird, so verliert die Diastace diese umändernde Kraft, daher man, um das Dextrin möglichst rein zu erhalten, die flüssig gewordene Mischung, nachdem sich die Hüllen abgesondert haben, schnell zum Kochen bringen muß. Zur Dextrinbereitung im Großen kann auch das Gerstenmalz selbst

statt der Diastace angewendet werden, im Verhältniß von 6—10 auf 100 Stärkmehl. Von der reinen Diastace selbst ist schon $\frac{1}{2000}$ zu diesem Zweck hinreichend. Will man mittelst der Diastace das Stärkmehl ganz in Zucker und Gummi überführen, so darf man das vorige Verfahren nur dahin abändern, daß man die Temp. des Gemengs 3—4 Stunden auf 65—75° C. zu erhalten sucht. Das einmal in der Auflösung gebildete Gummi geht aber, bei noch so lange fortdauernder Einwirkung der Diastace, nicht in Zucker über. Der Kleber hat gleich der Diastace die Eigenschaft, das Stärkmehl in Berührung mit Wasser in Zucker zu verwandeln, und es scheint überhaupt, daß die Diastace selbst nichts anders sey, als etwas veränderter Kleber, mit Stärkmehl chemisch verbunden. Das Dextrin läßt sich zu allem Backwerk anwenden und verbessert, dem Brod zugesetzt, dasselbe sehr. Es kann auch statt des arabischen Gummis zur Tintenbereitung dienen, so wie, da es sehr wohlfeil darzustellen ist, es noch zu andern ökonomischen Zwecken benutzt werden kann.

Mit dem Namen Amidone belegen Payen und Persoz die sogenannte innere unveränderte Substanz des Stärkmehls, die in kaltem Wasser unlöslich ist und deren Auflöslichkeit in kochendem W. sie auch nur für scheinbar erklären. Der Theil, welcher vermöge sehr feiner Zertheilung durch Wasser und Wärme sich in kaltem W. zu lösen scheint, ist stets verändert, nie farblos und in veränderlichen Proportionen mit der unveränderten Amidone gemengt. Die Amidone wird aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt, jedoch um so weniger, je feiner sie zertheilt, und je länger sie mit dem Wasser in Berührung war. Schüttet man gleich nach der Fällung ein Übermaß W. zu, so scheint sich der Niederschlag wieder zu lösen. Wartet man aber einige Zeit, so daß der Niederschlag einigermaßen an Cohäsion gewonnen hat, so geschieht dieß nicht. Also kommt bei der Löslichkeit der Amidone fast alles auf den Grad der Cohäsion an. Es erhellt daraus, daß die Amidone an sich unlöslich ist und nur im W. aufschwillt und suspendirt wird, obgleich sie in diesem Zustande mit dem W. durch doppelte Filter geht, und dieses wird auch noch durch den Umstand bewiesen, daß, wenn man irgend eine Stärkmehlsorte mit ihrem 100 f. Gewichte W. zum Sieden erhitzt, die 3mal durch ein doppeltes Filter geseihte Flüssigkeit, mit der geringsten Menge Alkohol Flocken gibt, um so größer, je gröber das Stärkmehl und je weniger lange es der Hitze ausgesetzt war.

Das Amidin Saussüres ist verändertes Amylum, welches sich erzeugt, wenn Stärkmehl, mit Wasser angerührt, lange Zeit einer Temp. von 20—23° ausgesetzt bleibt. Es löst sich im Wasser auf und bleibt beim Verdampfen der Auflösung als eine weiße Substanz zurück.

Unter den verschiedenen Stärkmehlarten sind die aus Weizen und Kartoffeln dargestellten die gebräuchlichsten. Das Kartoffelstärkmehl hat vor allen andern die größten Körner, weshalb es auch im Wasser schnell zu Boden fällt. Es kann nicht immer die Stelle des Weizenstärkmehls vertreten, eignet sich aber, da es ganz frei von Kleber ist, wie ich schon im Jahr 1812 (Schweig. Jour. 4. B. S. 304) bemerkte, vorzüglich zur Stärkzuckerfabri-

kation. Besonders leicht läßt sich das Stärkmehl aus den gefrornen und wieder aufgethauten Erdäpfeln auswaschen; in diesem ist aber die Kraft, in Zucker übergehen zu können, durch die Kälte vernichtet worden. Payen und Persoz wollen in dem Kartoffelstärkmehl ein giftiges, ätherisches Öl gefunden haben, welches durch Alkohol daraus zu entfernen sey und auch in den Destillationsprodukten desselben sich vorfinde. Da jedoch das Kartoffelmehl so häufig als Nahrungsmittel genossen wird, ohne daß man je nachtheiligen Einfluß davon verspürt hat, so scheint die Existenz dieses giftartigen Öls noch sehr problematisch zu seyn. Man kann das Kartoffelstärkmehl leicht von dem Stärkmehl der Getreidearten unterscheiden, wenn man es mit Salzsäure zu einem Brei anrührt, dann wenig Wasser zusetzt und umrührt, wo sich sogleich ein den Ameisen ähnlicher Geruch entwickelt, der sich niemals in der Kälte bei dem Stärkmehl des Getreids wahrnehmen läßt. Die Vermengung des Weizenstärkmehls mit Kartoffelstärkmehl kann auf diese Weise entdeckt werden, und die Intensität des Geruchs nach Ameisen steht mit der Quantität des Kartoffelstärkmehls im Verhältniß. Wendet man aber bei dieser Prüfung Wärme an, so gibt nicht nur das Kartoffelstärkmehl, sondern auch das Getreidstärkmehl den Ameisengeruch aus (Marozoan Dingl. polyt. Jour. XLVI. S 128).

Ein aus Westindien unter dem Namen Arrow-Root eingeführtes daselbst aus den Knollen der Maranta arundinacea bereitetes Satzmehl unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Stärkmehl nur darin, daß 10 Gran des letztern mit 2 Unzen kochendem Wasser eine Auflösung geben, die beim Erkalten zu einer Gallerte gleichendem Kleister gesteht, dagegen das Arrow-Root unter gleichen Umständen nur eine schleimige kleisterartige Auflösung gibt, die kein zusammenhängendes Ganze darstellt.

Der Sago ist ebenfalls ein Satzmehl, das aus dem Mark der Sagopalme auf den Molucken bereitet wird. Die Gestalt von Körnern erhält es dadurch, daß man das auf die gewöhnliche Weise aus dem Mark mit Wasser ausgespühlte Mehl noch feucht durch Durchschläge treibt und es dann in warmer Luft oder künstlicher Wärme trocknet; die Körner erhalten dadurch einen festen Zusammenhang, werden hornartig, durchscheinend und nehmen eine röthliche Farbe an. Künstlicher Sago kann, wie Einhof (Gehlens neues Jour. der Ch. 4. B. 1805. S. 487) gezeigt hat, aus Kartoffelstärkmehl verfertigt werden, wenn man dieses mit Wasser und Eiweiß zu einem Teige von fester Consistenz anrührt, ihn dann durch einen Durchschlag treibt, die so gebildeten Körner mit siedendem Wasser einigemale aufwallen läßt und dann trocknet. Die Wurzeln mehrerer Orchisarten oder der Salep bestehen größtentheils aus Stärkmehl, und in frühern Zeiten wurde das aus mehreren andern Wurzeln, z. B. der Aron, Zaunrüben rc. (Faecula Aronis, Bryoniae) abgeschiedene Satzmehl in den Apotheken vorräthig gehalten. Manche dieser Satzmehlarten, wie z. B. das aus der Zaunrübe, sind jedoch so innig mit einem scharfen Stoffe verbunden, daß er sich durch das anhaltendste Waschen mit W. nicht ganz entfernen läßt. Die in Amerika einheimische Manjokwur-

zel liefert, ohnerachtet sie einen giftigen Saft enthält, durchs Auswaschen mit Wasser ein ganz reines Satzmehl, die sogenannte Cassava, die gleich unserm Getreidmehl zum Brodbacken verwendet wird.

Zu den abweichenden Stärkmehlarten gehören 1.) das Inulin, welches sich in der Wurzel von Inula Helenium, von Angelica Archangelica, von Colchicum autumnale, in den Knollen von Dahlia pinnata, im Kraute von Menyanthes trifoliata etc. findet. Es scheidet sich aus einem concentrirten Decokt der Alantwurzel beim Erkalten als ein gelblichweißes Pulver aus und kann auch aus den Wurzelknollen der Georginen nach einem ähnlichen Verfahren, wie bei Abscheidung der Stärke aus den Kartoffeln, erhalten werden. Es besteht getrocknet aus sehr zarten etwas krystallinischen Körnern, ist bei 100° schmelzbar, läßt sich mit wenig Wasser zu einem zarten Brei anrühren und löst sich in kochendem Wasser in Menge auf; die Auflösung ist schleimig, nicht kleisterartig. Von Jod wird es nicht blau, sondern gelb gefärbt, aber gleich dem gewöhnlichen Stärkmehl aus seiner Auflösung durch Galläpfeltinktur gefällt.

2.) Flechten-Stärkmehl findet sich in Lichen islandicus und andern Flechten mehr. Zur Darstellung desselben ist zuerst dem Moos durch Maceration mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali der Bitterstoff möglichst zu entziehen, dann wird dasselbe 2 Stunden lang mit 9 Wasser gekocht, die Abkochung noch heiß durch Leinwand gegossen, der Rückstand ausgepreßt, und die sich beim Erkalten aus der klaren Flüssigkeit abscheidende undurchsichtige meist gefärbte Gallerte getrocknet. In diesem Zustande stellt sie eine schwarze, beinharte, im Bruche glasige Masse dar, die sich in kaltem W. wieder erweicht und aufschwillt und von siedendem zu einer gerinnbaren Gallerte aufgelöst wird, wobei der färbende Stoff größtentheils unaufgelöst zurückbleibt, so daß die Gallerte fast weiß erscheint. G. Varry (Ph. Centr. B. 1835 S. 88) stellt den auflöslichen Theil des Moosstärkmehls, von ihm Lichenin genannt, auf die Weise dar, daß er die Gallerte in heißem Wasser auflöst, die Auflösung filtrirt, durch Alkohol präcipitirt, den Niederschlag wieder in Wasser auflöst und zur Trockne abraucht. Das Lichenin ist gelblich, in noch wasserhaltendem Zustande aber weiß, geruch- und geschmacklos, schwer zu pulvern, in Wasser langsam aufschwellend, sich in kaltem W. kaum, in siedendem vollständig auflösend und nach dem Erkalten je nach der Concentration eine schleimige Flüssigkeit oder steife Gallerte darstellend. Es wird durch Jod schwach blau gefärbt, und seine Auflösung setzt beim Abdampfen auf der Oberfläche dünne Häutchen ab, die in Wasser vollkommen auflöslich sind. Die Auflösung gerinnt aber beim Erkalten nur zum Theil, das übrige bildet eine schleimige Flüssigkeit. Es ist daher zur Bereitung der Gelatina Lich. island. das Moos nicht mit zu viel Wasser auszukochen, damit es nicht nöthig werde, die Abkochung abzudampfen. Eine Unze Moos gibt 2 Unzen einer starken Gallerte.

3.) Stärkmehlartige Faser. Diese bleibt als Rückstand, wenn die geschälten Kartoffeln zerrieben, durch kaltes Wasser alles Satzmehl

daraus entfernt, die Faser in einem Mörser zerstampft und aufs neue so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das Wasser hell abläuft. Die rückständige Faser gleicht, mit vielem W. vermengt, kleinen halbdurchsichtigen zwischen den Zähnen etwas zähen Fäden; getrocknet hinterläßt sie eine harte spröde Substanz. Da sie sich beim anhaltenden Kochen im Wasser zu einem durchsichtigen Klumpen zusammenballt, der durch langes Rühren mit dem W. einen halbdurchsichtigen Kleister darstellt, sich auch die frische Faser durch langes Reiben in einem Porcellanmörser und nachheriges Auswaschen mit Wasser bis auf einen kleinen Rückstand als Stärkmehl wegspühlen läßt, so scheint sie blos aus Stärkmehl, das durch etwas Holzfaser cohärenter gemacht ist, zu bestehen.

4.) Hordein. Dieß wurde von Proust als ein eigenthümlicher, dem Satzmehl analoger Stoff unterschieden, der sich aber bei späterer Untersuchung (Buch. Repert. XXXIII. S. 51.) aus Stärkmehl, Kleber und Faserstoff zusammengesetzt zeigte. Das in den Apotheken eingeführte präparirte Gerstenmehl (Farina hordei praeparata) ist daher nicht als ein aus diesem Mehl geschiedener eigenthümlicher Stoff anzusehen, sondern die sämmtlichen Bestandtheile des Mehls haben durch die Einwirkung der Wärme in ihrer Mischung eine solche Veränderung erfahren, daß es jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel darstellt. Die Bereitung dieses Präparats ist diese, daß man Gerstenmehl in einen leinenen Sack schüttet und diesen so zubindet, daß zwischen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr 4 Zoll ist. Der Sack wird hierauf in einem passenden Geschirr unterhalb gemeinen Wassers so aufgehängt, daß er die Wände nicht berührt, und dann wird das Wasser 14 Stunden hindurch ununterbrochen im Kochen erhalten. Nach dieser Zeit wird die mehlartige Masse herausgenommen, der äußere feste Theil derselben entfernt, der innere aber, der ein röthlichweißes Pulver darstellt, nach sorgfältigem Trocknen aufbewahrt.

Antimonium. Stibium. Antimon. Spießglanz.

Das Antimon findet sich selten gediegen, meistens als Schwefelantimon, dann auch mit Sauerstoff verbunden, als Spießglanzocker und Weißspießglanzerz. Es wurde zuerst gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts dargestellt. Das Schwefelantimon war aber schon früher bekannt und diente den morgenländischen Damen zum Schwarzfärben der Augenbraunen. Das Antimonmetall kann auf verschiedene Weise aus dem Schwefelantimon erhalten werden. Eine der gewöhnlichsten Methoden ist folgende: Man pulverisire und vermenge sehr genau mit einander 4 Theile Schwefelantimon, 3 Theile rohen Weinstein und 1 ½ Th. Salpeter, trage das Gemeng nach und nach in einen glühenden Tiegel ein, lasse die Masse nach dem Verpuffen noch so lange im Feuer, bis sie vollkommen geschmolzen ist, gieße sie dann in einen Gießpuckel aus, oder lasse sie in dem Tiegel erkalten. Je schneller das Schmelzen geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Nach dem Erkalten findet sich unter einer starren Salzmasse (einer Art Spießglanzleber) das regulinische

Metall, der sogenannte Spießglanzkönig (Regulus antimonii), von welchem man aber etwa nur den 4ten Theil des angewandten Schwefelantimons erhält, obgleich in diesem das Metall in dem Verhältniß 4:12 mit dem Schwefel verbunden war. Beim Verpuffen des Gemengs aus Schwefelantimon, Weinstein und Salpeter wird durch die Reaktion der Salpetersäure auf die Säure des Weinsteins und auf das Schwefelantimon schwarzer Fluß, Schwefelsäure und etwas Antimonoxyd gebildet. Die Kohle des schwarzen Flusses reduzirt das Antimonoxyd und einen Theil Kali zu Kalium, welches sich mit dem unverändert gebliebenen Antheil Schwefel zu Schwefelkalium vereinigt, wodurch eine Salzmasse entsteht, die aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, Schwefelkalium mit einem nicht unbedeutenden Antheil des unzersetzten Schwefelantimons zusammengesetzt ist, und das metallische Antimon scheidet sich, den untersten Raum des Tiegels einnehmend, ab. Jene auf dem Metall aufsitzende Salzmasse führt den Namen Spießglanzschlacken (Scoriae reguli antimonii) und muß in verstopften Gläsern aufbewahrt werden, wenn man sie zu einem andern Zweck, z. B. zur Darstellung des Goldschwefels benutzen will. Eine andere Methode, das Antimonmetall darzustellen, besteht darin, das Schwefelantimon mittelst Eisen zu zerlegen. Man bringe 1 Th. reine Eisenfeile (oder eiserne kleine Nägel) in einem hinlänglich großen Schmelztiegel zum Glühen, schütte dann 2 Theile gepulvertes (auch ganzes) Schwefelantimon hinzu, bedecke den Tiegel und lasse die Masse, sie öfters mit einem eisernen Spatel umrührend, bei allmählig verstärktem Feuer zum dünnen Flusse kommen. Jetzt trage man 2 Theile Salpeter in kleinen Portionen auf den fließenden Inhalt des Tiegels, gieße dann das Ganze in einen erwärmten (mit Kreide ausgestrichenen) Gießpuckel, an welchen man, um das Niedersinken des Metalls zu befördern, gelinde klopfen kann. Nach dem Erkalten derselben findet sich oben auf eine bräunliche Schlacke, aus Eisen und Schwefel bestehend, und unter derselben das regulinische Antimon. Durch nochmaliges Schmelzen mit etwas Schwefelantimon und Zusatz von wenig Salpeter wird das Metall gereinigt. Berthier empfiehlt als die vortheilhafteste Methode 100 Th. Schwefelantimon, 60 Hammerschlag, 43 kohlens. Kali und 10 Kohlenpulver so lange zu schmelzen, bis die Masse nicht mehr schäumt, und sie dann auszugießen. In diesem Processe verbindet sich der Schwefel des Schwefelantimons mit dem Eisen zu Schwefeleisen und das Metall wird frei. Der Zusatz von Salpeter oxydirt das Schwefeleisen partiell und begünstiget durch die dabei eintretende Hitze den schnellern Fluß der Masse, so wie die vollkommene Trennung des Antimons, welches sonst lange im Schwefeleisen zertheilt bleibt. Bei Anwendung des Hammerschlags statt des Eisens dient die Kohle zur Reduktion desselben, und das kohlensaure Kali zur Beförderung des Flusses. Das auf diese Weise dargestellte, gewöhnlich noch etwas eisenhaltige Metall heißt Regulus antimonii martialis, läßt sich aber durch nochmaliges Umschmelzen mit Zusatz von wenig Salpeter vollkommen eisenfrei erhalten. Sehr häufig wird jetzt das Antimon im Großen dargestellt, indem man das Schwefelantimon mit der Hälfte Kohlenpulver ver-

mengt, in zweckmäßigen Röstvorrichtungen so lange bei gelinder Hitze röstet, als noch der Geruch von schwefliger Säure bemerkbar ist, dann das erhaltene graue, noch etwas Schwefelantimon enthaltende Antimonoxyd, oder die sogenannte Spießglanzasche zwischen Kohlen in dem Schachte eines zweckmäßig vorgerichteten Windofens niederschmilzt. Der erhaltene Spießglanzkönig ist hiebei mit einer Schicht von Schwefelantimon bedeckt. Bei dem Rösten des Schwefelantimons an der Luft wird der Schwefel in schweflige S., das Antimon aber nur in Oxyd verwandelt, indem das zugesetzte Kohlenpulver die höhere Oxydation des Antimons, so wie das Zusammenfließen des Schwefelantimons verhindert. Ein Theil des letztern bleibt aber unzersetzt und setzt sich als Schlacke auf dem durch Reduktion der Spießglanzasche mittelst der Kohle beim Einschmelzen gebildeten Antimonmetall ab. Es kann auch durch Schmelzen der Spießglanzasche mit Weinstein oder mit kohlens. Kali und etwas Kohlenpulver Antimonmetall dargestellt werden. Fast alles im Handel vorkommende Schwefelantimon führt Arsenik mit sich, welcher dann auch auf das daraus dargestellte Antimonmetall übergeht. Arsenfreies Antimon wird nach Liebig (Geigers Magazin XXXIV) erhalten, wenn man feingepulvertes Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure auflöst und die mit einigen Tropfen Salpeters. versetzte klare Auflösung mit Wasser fällt. In dem niederfallenden Algarothpulver (basisches Antimonchlorür S. Chlor) ist nach gehörigem Auswaschen nicht die geringste Spur von Arsenik enthalten und durch Glühen mit Kohle und etwas kohlens. Kali läßt sich reines Antimon daraus darstellen. Auch wenn man auf die gewöhnliche Weise Schwefelantimon mit Salpeter und Weinstein zusammenschmilzt, wird nach Liebig ein vollkommen arsenikfreies Antimon gewonnen. Duflos befolgt folgende Methode zur Darstellung des reinen Regulus antimonii: 1 Th. höchst fein gepulverten Antimonoxyds (z. B. Spießglanzglas, Algarothpulver ꝛc.) und ½ ebenfalls fein zerriebenen Flußspaths bringe man in einen Platintiegel (eine Porcellanschale ist übrigens auch anwendbar) rühre das Gemenge mit so viel Schwefelsäure an, daß ein dünner Brei entsteht, erhitze darauf den Tiegel gelinde, bis alle Flußspathsäure verdampft ist, den Tiegel dabei so stellend, daß der Dampf vollständig aus dem Laboratorium entweichen kann. Der Arsenik entweicht als Fluorarsenik. Die rückständige Masse wird mit Wasser ausgesüßt, der Gyps abgeschlemmt, das zurückbleibende überbasisch schwefelsaure Antimonoxyd durch Behandlung mit etwas kohlensaurem Alkali in säurefreies Oxyd verwandelt und auf gewöhnliche Weise zu Metall reduzirt. Das im Handel vorkommende arsenikhaltige Antimon kann nach Buchner (Repert. XLIV. S. 248) mittelst Salpeter durch wiederholtes Umschmelzen von Arsenik (das dabei als arsenikfaures Kali in die Schlacken geht) gereinigt werden; doch erklärt es Buchner für vortheilhafter, den arsenikfreien Regulus antimonii nach der alten oben beschriebenen officinellen Methode durch Zersetzung des Schwefelantimons mittelst Eisen und nachheriges Reinigen des Metalls durch Salpeter darzustellen, weil hiebei sämmtlicher Arsenikgehalt des Erzes gleich bei der ersten Ausscheidung des Antimons in die Schlacke übergeführt werden kann, indem das Arsenik unter Mitwirkung des Schwefels

zum Eisen eine stärkere Verwandtschaft zu besitzen scheint, als zum Antimon. Nach Wöhler (Annal. der Pharm. V. S. 20. und Schweig. Jour. LXVII. S. 269) erhält man aus dem käuflichen Antimon nach folgender Methode einen arsenikfreien Regulus antimonii: 1 Theil fein gepulvertes käufliches regulinisches Antimon, innigst mit 1¼ Th. Salpeter zusammengerieben und noch mit 1½ Th. gepulvertem trocknem kohlens. Kali vermengt, wird in einem hessischen Schmelztiegel zum Glühen erhitzt, wo eine ruhige Verbrennung erfolgt. Nach Beendigung derselben drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel und gibt noch etwa ½ Stunde lang stärkere Hitze, so daß die Masse zwar nicht in Fluß kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich in Folge der entwickelten Gase aufgebläht hat. Dann nimmt man sie noch glühend und weich mittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstößt sie zu Pulver, wirft diese aus antimonsaurem und arsenikfaurem Kali mit überschüssigem Alkali bestehende Masse in schon zum Voraus zum Kochen gebrachtes Wasser (worin das saure antimonsaure Kali unlöslich, das Übrige löslich ist), gießt nach einiger Zeit lang fortgesetztem Kochen und starkem Aufrühren die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatze von den noch nicht völlig aufgeweichten größern Körnchen ab, zerdrückt letztere selbst in dem Gefäße mit einem Pistill, kocht sie von neuem aus, vereinigt die ganze Flüssigkeitsmasse mit der zuerst erhaltenen, läßt das aufgeschlämmte pulverförmige antimons. Alkali sich absetzen und gießt die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgießen großer Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Decantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen, bringt es auf ein Filter und trocknet es, wo es vollkommen arsenikfreies antimonsaures Kali in Gestalt eines weißen (bei Bleigehalt gelben) Pulvers darstellt, das man durch mäßiges Glühen mit seinem halben Gewicht Weinstein reduzirt. Der erhaltene Regulus ist eine wohlgeflossene, etwas geschmeidige, kaliumhaltige Masse, die man, in kleine Stücke zerschlagen, in Wasser wirft, wo sich das Kalium unter starker Wasserstoffgasentbindung oxydirt und das Antimon zurückläßt. Der Zusatz von kohlens. Alkali bei dieser Reinigungsmethode, (wo die Salpeters. des zugesetzten Salpeters sowohl das Antimon als auch das Arsenik in Säuren verwandelt, die sich mit dem vorhandenen Alkali zu Salzen verbinden), ist wesentlich, weil sonst ein in Wasser unlösliches basisches arsenikfaures Antimonoxyd dem antimons. Kali beigemengt bleiben würde. Das antimonsaure Kali ist in einer kohlensauren Kalilauge unauflöslich.

Das Antimonmetall ist öfters auch noch mit Kupfer, Blei und Eisen verunreinigt. Diese Beimengungen werden nebst dem das Antimon begleitenden Arsenik abgeschieden, wenn man das zu reinigende Antimon zu Pulver zerstößt, mit der Hälfte seines Gewichts Antimonoxyd vermengt, und das Gemenge in einem Tiegel schmilzt. Die fremden Beimischungen oxydiren sich bei dieser Behandlung auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds, und der gewonnene Regulus ist dann rein.

Das Antimon ist ein weißes Metall, dessen Weiße der des Silbers nahe kommt, nur wenig ins bläuliche spielt; so wie es aber im Handel vorkommt, ist seine Farbe mehr zinnweiß. Sein sp. G. beträgt 6,702, bis 6,860, sein Gefüge ist blättrig strahlig. Das Antimon gehört zu den spröden Metallen, läßt sich daher leicht zu Pulver stoßen, besitzt aber eine größere Härte als Zinn und Blei, auch ist sein Glanz ziemlich stark. Nach Nergraf (chem. Schriften 1. S. 179) wird der wiederholt mit Natrum geschmolzene Spießglanzkönig jedoch dehnbar, welche Wirkung aber das Kali nicht hervorbringen soll. Das Antimon hält zwischen den strengflüssigen und leichtflüssigen Metallen das Mittel, indem es bei anfangender Rothglühhitze in Fluß kommt, wobei es sich bei Luftzutritt allmählig, so wie die Hitze zunimmt, in weißen geruchlosen Dämpfen verflüchtigt. Beim langsamen Erkalten nimmt es ein blättriges strahlenförmiges Gefüge an, das auf der Oberfläche sichtbar wird und da eine sternförmige Gestalt bildet, gestirnter Spiesglanzkönig (Regulus antimonii stellatus), von welchem die alten Alchemisten sehr viel Wesen machten. An der Luft und in Wasser erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur nur erst nach längerer Zeit einige Veränderung, wobei es etwas von seinem Glanz verliert; kommt es aber im glühenden Zustande mit Wasser in Berührung, so wird es explodirend in Oxyd verwandelt. Die an Antimon geriebenen Finger erhalten einen besondern Geruch. In verschloßenen Gefäßen verflüchtigt es sich nur erst in starker Weißglühhitze und läßt sich in einer steingutenen Retorte nur sehr schwierig überdestilliren, da es doch bei der Reduktion in einer Retorte aus seinem Oxyd mittelst Kohlenpulver sehr leicht überdestillirt, weil im ersten Fall die stagnirenden, bereits gebildeten Antimondämpfe zurückdrücken, welche im zweiten Fall von dem kohlensauren Gas oder Kohlenoxydgas mit fortgerissen werden, und daher den Raum stets leer für neu zu bildende Dämpfe hinterlassen. Das Antimon verbindet sich mit dem Sauerstoff, Chlor, Schwefel und mehreren andern nicht metallischen Stoffen in 3 verschiedenen Verhältnissen, geht auch mit den meisten Metallen Verbindungen ein. Schmilzt man es mit Zinn zusammen, so wird der zinnhaltige Spießglanzkönig (Regulus antimonii stanneus), und setzt man außer dem Zinn auch Kupfer hinzu, der Metallenkönig (Regulus metallorum) erhalten. Von den Säuren greifen nur die concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure das Antimon an. Die Pflanzensäuren, welche sich größtentheils leicht mit dem Antimonoxyd verbinden, zeigen auf das metallische Antimon keine auflösende Kraft. Das schwefelsaure Kali und Natrum werden beim Schmelzen mit metallischem Antimon zersetzt, indem Antimonoxyd und Schwefelantimon-Kalium entsteht. Das salpeters. Kali, wie andere salpetersauren Salze verpuffen in der Glühhitze mit dem Antimon, es in Oxyd verwandelnd. Aus dem Antimon ließ man ehemals Becher darstellen, welche gebraucht wurden, um dem Wein, den man über Nacht darin stehen ließ, emetische Eigenschaften mitzutheilen. Eben so dienten die aus Antimon verfertigten Pillen als ein bald mehr, bald weniger heftig wirkendes Laxiermittel, und da die eingenommenen Pillen nach verrichteter Wirkung ohne merk-

lichen Gewichtsverlust wieder abgingen, so waren sie, abgewaschen, auch immer wieder zur Erregung einer neuen gleichen Wirkung geschickt, weshalb sie den Namen immerwährende Pillen (Pilulae aeternae, perpetuae, perpetuales) erhielten.

Ein reines Antimonmetall gibt, mit Salpeter verpufft, einen weißen Rückstand; besitzt er eine gelbe oder graue Farbe, so ist es eisen- oder manganhaltig. Mit mäßig starker Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydirt, dann das Ganze mit dest. Wasser verdünnt und filtrirt, darf die filtrirte Flüssigkeit von Kaliumeisencyanür nicht braun (Kupfer) oder blau (Eisen) gefärbt werden. Ein anderer mit Kali fast neutralisirter Antheil dieser Flüssigkeit darf mit hineingetröpfelter verdünnter Schwefelsäure und dann etwas zugesetzter Silberauflösung im ersten Fall keinen weißen Niederschlag, sonst ist Blei vorhanden, im zweiten keinen gelben oder braunen Niederschlag geben, sonst ist Arsenik in dem Antimon enthalten gewesen. Letztere gefährliche Beimischung zeigt sich auch bei der Probe vor dem Löthrohre durch den entstehenden knoblauchartigen Geruch, doch ist diese Probe leicht täuschend, da auch ganz reines Antimon einen dem Arsenik sich annähernden Geruch verbreitet, obgleich Martius (Kastners Arch. f. Ch. und Meteorol. XXI S. 257) neuerdings gefunden haben will, daß der Geruch, den reines Antimon bei der Verflüchtigung desselben auf der Kohle vor dem Löthrohr verbreitet, keinesweges knoblauchartig zu nennen sey. Wird ein arsenikhaltiges Antimon mit 3 Theilen Salpeter verpufft, so verwandelt sich das Arsen in Arsenikſäure, die sich mit dem Kali des Salpeters zu arsenikſaurem Kali verbindet. Der Rückstand verbreitet dann, auf glühende Kohlen geworfen, den bekannten Knoblauchgeruch des Arseniks. Übergießt man die verpuffte Masse mit kochendem Wasser, so löst sich das arsenikſaure Kali in Wasser auf, und nachdem man die Auflösung mit Salpetersäure gesättigt und von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt hat, gibt hineingetröpfelte Silbersalpeterauflösung einen braunrothen Präcipitat von arsenikſaurem Silberoxyd. Wenn man, wie bereits erwähnt worden, ein arsenikhaltiges Antimon durch gelindes Erhitzen mit Salpetersäure vollständig oxydirt hat, dann die mit Waßer verdünnte Flüssigkeit von dem Antimonoxyd abfiltrirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Kohlenpulver oder schwarzem Fluß gemengt in einer Glasröhre erhitzt (S. Arsenicum), so kann das Arsenik als Metall dargestellt und dann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Es hat sich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, daß die Besorgniß der Arsenikvergiftung nicht von so großer Wichtigkeit sey, indem der Arsenikgehalt der Antimonpräparate doch nicht so allgemein, auch nicht von der Bedeutung, wie anfänglich geglaubt, gefunden wurde. Martius fand (am angeführten Orte), daß der in großen Krystallen im Handel vorkommende Brechweinstein sich bei der Prüfung vor dem Löthrohr arsenikhaltig zeigte; der klein krystallisirte gelbgefärbte aber einen geringern knoblauchartigen Geruch verbreitete. Der Arsenikgehalt im Brechweinstein kann aber, findet er wirklich statt, von keiner Bedeutung seyn; denn mehrere Sorten des im Handel vorkommenden Brechweinsteins ließen dem Ver-

fasser bei der sorgfältigsten chemischen Prüfung keine Spur von Arsenik erkennen.

Das Antimon hat 3 bestimmte Oxydationsstufen, wovon nur die erste die Eigenschaften einer Basis (Oxyd) hat, die 2 letzteren aber saurer Natur sind.

Darstellung des Oxyds. Wird das Antimon unter dem Zutritt der Luft schnell bis fast zum Kochen erhitzt, so entzündet es sich und glimmt unter Ausstoßung eines weißen Rauches, der Sauerstoff aus der Luft anziehend sich durch Abkühlen zu schönen weißen glänzenden Nadeln verdichtet, die man vormals silberfarbene Spießglanzblumen, Spießglanzschnee (flores stibii argentei. Nix stibii) nannte. Die Darstellung dieser Blumen geschieht auf die Weise, daß man metallisches Antimon in einem hohen, runden und in einem guten Windofen stehenden Schmelztiegel, über welchen ein anderer, am Boden durchlöcherter so gestürzt wird, daß durch denselben ein Luftzug statt finden kann, nahe der Weißglühhitze aussetzt. Das Antimon, sich allmählig gänzlich in einen weißen Rauch verwandelnd, legt sich an den kälteren Wänden des obern Tiegels, entweder zu Krystallen, oder zu einem weißen Pulver verdichtet zu den genannten Spießglanzblumen an. Die Spießglanzblumen befinden sich auf der ersten Oxydationsstufe des Antimons, lassen sich in verschlossenen Gefäßen von Neuem sublimiren und lösen sich etwas in Wasser auf.

Ein reines Oxyd läßt sich nach Buchholz aus dem Antimon mittelst Salpetersäure darstellen, indem durch die Einwirkung dieser Säure auf das Antimonmetall stets nur die erste Oxydationsstufe entsteht. Man setze zu diesem Zweck 4 Unzen fein gepulvertes reines Antimon in einem Glaskolben mit 8 Unzen mäßig starker Salpetersäure und 32 Unzen dest. Wassers in Berührung und lasse das Ganze unter öfterm Umschütteln in einer Temperatur von 55—60° R. so lange stehen, bis die Entwicklung des Salpetergases aufhört, und alles Antimon in eine weiße pulverige Masse (Oxyd) verwandelt ist. Das Antimon entzieht hiebei der Salpetersäure so viel Sauerstoff, als es, um in Oxyd überzugehen, nöthig hat, während die Salpetersäure zum Theil als Salpetergas entweicht, das an der atmosphärischen Luft durch Sauerstoffaufnahme in salpetrigsauren Dunst übergeht, gleichzeitig aber ein kleiner Theil Salpetersäure mit dem Antimonoxyd sich zu einem basischen Salz verbindet, welches nun die erwähnte weiße Masse darstellt. Concentrirte Salpetersäure würde zu heftig auf das Metall einwirken, daher sie nur mit der 4fachen Menge Wassers verdünnt, angewendet werden darf. Nachdem die über dem basisch salpeters. Antimonoxyd stehende Flüssigkeit abgegossen worden, wird es erst mehrere Male mit kaltem und dann mit heißem Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser, welches etwa ½ Unze kohlensaures Natrum aufgelöst enthält, 1¼ Stunde lang gekocht und endlich mit Wasser vollkommen ausgesüßt und getrocknet. Es ist jetzt, indem durch die Behandlung mit Wasser und kohlens. Alkali alle Säure daraus entfernt worden ist, in reines Antimonoxyd übergegangen, welches unter dem Namen Stibium oxydatum griseum (Oxydum stibicum) vorsichtig in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden muß.

Nach Proust's Methode läßt sich aus dem Algarothpulver — eine Verbindung von Antimonoxyd mit einfachem Chlorantimon — reines Antimonoxyd ausscheiden, wenn das Algarothpulver mit dem 4ten Theil seines Gewichts kohlens. Natrums und der 8—12fachen Gewichtsmenge Wasser in einem Glaskolben einige Stunden lang digerirt, dann von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zu wiederholten Malen mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr salzig reagirt, und hierauf getrocknet wird. Das Chlorantimon des Algarothspulvers wird durch das Alkali des kohlens. Natrums mittelst doppelter Wahlverwandtschaft in Antimonoxyd und das kohlens. Natrum in Chlornatrium verwandelt, indem das Chlor sich mit dem Natrium, der Sauerstoff des Natrums dagegen sich mit dem Antimon verbindet, die Kohlens. aber, weil sie von dem Antimonoxyd nicht aufgenommen wird, gasförmig entweicht. Noch eine andere Methode, reines Antimonoxyd zu gewinnen, besteht darin, daß man 4 Theile Stibium oxydatum album (Acidum stibiosum et stibicum), welches durch Behandlung mit Schwefelsäure von allem Kali befreit worden, mit 3 Th. gepulvertem chemisch-reinem Antimon innig vermengt und, in einem hessischen Tiegel fest eingestampft, bei nach und nach verstärktem Feuer ½ Stunde lang lebhaft rothglühen läßt. Die Masse, welche bald in Fluß kommt, ist dann etwa noch ¼ Stunde lang unter öfterm Umrühren mit einem Pfeifenstiel darin zu erhalten und nun dem Erkalten zu überlassen. In diesem Proceß wird das stibium oxydatum album zu Antimonoxyd reducirt, und ein großer Theil des Antimons selbst in Oxyd verwandelt. Die geschmolzene Masse wird hierauf von dem überschüssigen Antimon, welches den untern Raum des Tiegels einnimmt, getrennt, aufs Feinste zerrieben und zum Gebrauche aufgehoben. War das Stibium oxydatum album kalihaltig, so tritt dieses zwar zum Theil außer Verbindung und kann durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden, ein kleiner Antheil bleibt aber selbst mit dem Oxyd chemisch verbunden.

Das Spießglanzglas (Vitrum antimonii) und der Spießglanzsafran (Crocus metallorum) sind mit Schwefelantimon verbundene Spießglanzoxyde. Ersteres stellte zuerst Basilius Valentinus dar, den Metallsafran aber Ruland aus Freysingen. Zur Bereitung des Spießglanzglases wird feingepulvertes Schwefelantimon auf einem flachen unglasirten Calcinirscherben unter fortdauerndem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele bei sehr gelindem Feuer so lange geröstet, bis aus dem Schwefelantimon kein Rauch mehr aufsteigt, und dasselbe in ein graues Pulver verwandelt ist. Das Feuer darf anfangs nicht zu stark seyn, weil sonst das Schwefelantimon, welches sehr leichtflüssig ist, zusammenbackt oder schmilzt und dann nach dem Erkalten aufs neue pulverisirt werden muß. Gegen Ende der Arbeit kann es aber ohne Gefahr der Schmelzung vermehrt werden, bis die Röstung vollendet ist. Beide Bestandtheile des Schwefelantimons werden hiebei auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt, die entstandene schweflige Säure entweicht, und man erhält dann eine graue Masse, die aus antimoniger Säure und aus zufälligen Ueberresten von noch nicht völlig zur

antimonigen S. oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelantimon besteht, und den Namen Spießglanzasche (Cinis antimonii) führt. Das Rösten des Schwefelantimons wird erleichtert, und zugleich das leichte Zusammenfließen desselben verhindert, wenn man ihm ¼ seines Gewichts Kohlenstaub, oder welches besser ist — da dann kein fixes Alkali und nur wenig Asche hinzukommt — eben so viel Ruß beimischt. Dann besteht die Spießglanzasche auch nur größtentheils aus Antimonoxyd mit etwas Schwefelantimon verbunden, indem der Kohlenstoff der antimonigen S. den Sauerstoff so weit entzieht, daß sie zu Oxyd reduzirt wird. Man bringt nun die Spießglanzasche in einem vorher bis zum Rothglühen erhitzten hessischen Schmelztiegel in schnellen Fluß und verhütet das Einfallen von Kohlen durch Bedeckung des Tiegels mit einem passenden Ziegelstück. Sobald alles vollkommen gleichförmig fließt, wird es auf ein heißes Blech oder eine Marmorplatte, oder auch flache Porzellanschale ausgegossen, auf welchen es, damit es keine Risse bekommt und zerspringt, langsam erkalten muß. Das Spießglanzglas ist ziemlich durchsichtig, besitzt eine hyacinthrothe Farbe, die größern Stücke desselben geben beim Anschlagen einen Klang und lassen sich leicht zerbrechen; es ist in einem wohl zu verschließenden steinzeugnen Gefäß aufzubewahren. Während des Schmelzens der Spießglanzasche zu Glas, steigt aus dem Tiegel ein weißer Rauch auf, der sich an kalten Körpern zu Spießglanzblumen verdichtet, zum Theil auch die Oberfläche des Glases bedeckt und von diesem mit einem Tuch abgewischt werden muß. Um ein schönes Spießglanzglas zu erhalten, muß die Röstung des Schwefelantimons sorgfältig geschehen und nur so weit gehen, daß zwar nicht alle, aber doch die meisten glänzenden Punkte desselben verschwunden sind. Ist die Röstung so weit fortgesetzt worden, daß alles Schwefelantimon zersetzt ist, so fließt die Asche zu keinem vollkommenen Glase; doch läßt sich dieser Fehler verbessern dadurch, daß man das Glas nochmals mit Zusatz von etwas Schwefelantimon umschmilzt, oder der Spießglanzasche vor dem Schmelzen etwas davon beimengt. Ist dagegen die Asche wenig geröstet, (wo sie zu viel Schwefelantimon enthält), so fließt sie schon in geringer Hitze zu einer unvollkommen verglasten, braunen undurchsichtigen Schlacke, die nicht mehr verbessert werden kann. Das Spießglanzglas besteht aus Antimonoxyd, welches Schwefelantimon aufgelöst enthält. Bei dem Schmelzen der Spießglanzasche wird die in derselben enthaltene antimonige Säure durch das Schwefelantimon partiell desoxydirt und in Antimonoxyd verwandelt, welches sich mit dem Überreste des Schwefelantimons vereinigt und das Spießglanzglas darstellt. Man kann daher auch Spießglanzglas durch Schmelzen des reinen Antimonoxyds mit Schwefelantimon darstellen, wo dann die Vereinigung beider Stoffe ohne alle Gasentwicklung erfolgt. Wird aber Antimonoxyd statt mit Schwefelantimon mit Schwefel selbst zusammengeschmolzen, so entwickelt sich schweflige S., indem ein Theil des Oxyds vom Schwefel reduzirt wird, Schwefelantimon sich bildet, das nun von dem übrigen Oxyd zu Spießglanzglas aufgelöst wird. Je mehr indessen das Verhältniß vom Schwefelantimon zum Oxyd steigt, um so dunkler wird das Glas; bei

der Hälfte Schwefel erfolgt vollständige Reduktion zu Schwefelantimon. Ein schönes Spießglanzglas läßt sich nach Bergmann durchs Zusammenschmelzen von 8 Th. Stibium oxydatum album mit 1 Th. Schwefel darstellen. Das Spießglanzglas ist im feingepulverten Zustand leicht in den Säuren auflöslich mit Zurücklassung des Schwefelantimons, das sich dabei mit kermesähnlicher Farbe abscheidet. Früher wurde es im feingepulverten Zustande in kleinen Gaben innerlich angewendet, oder es wurde auch mit dem achten Theil Wachs versetzt und so lange über gelindem Feuer geschmolzen, bis sich Alles zu einer gleichförmigen Masse vereinigt hatte, die man unter dem Namen „mit Wachs verbundenes Spießglanzglas" (Vitrum antimonii ceratum) aufbewahrte. Auch ließ man daraus Becher gießen — Brechbecher — diese füllte man mit Wein und stellte sie 12 Stunden hin. Nach dieser Zeit wurde der Wein als ein Emetikum verabreicht. Das Spießglanzglas wird meistentheils aus Fabriken bezogen, und es soll demselben zuweilen Bleiglas beigemengt seyn. Da beide Gläser sich aber nicht zusammenschmelzen lassen, so ist das Bleiglas schon durch seine gelbe Farbe leicht zu erkennen, und die Auflösung eines solchen unreinen Spießglanzglases in Essigsäure gibt auf zugetröpfelte Schwefelsäure einen weißen Niederschlag von Bleivitriol. Glüht man etwas davon mit Kohlenpulver und Kali vermengt in einem Schmelztiegel, so findet sich unter der schwarzen Schlacke ein Metall, das, wenn es Antimon ist, sich pulvern, ist es aber Blei, sich zu dünnen Blättchen schlagen läßt. Da das Spießglanzglas die Erden im Flusse leicht auflöst, so hält es auch gewöhnlich einen Theil aus dem Schmelztiegel aufgenommene Kieselerde in sich, die, bei dessen Lösung in Säuren, sich zum Theil als Gallert abscheidet, zum Theil aber davon mit aufgenommen wird.

Der Metallsafran (Crocus metallorum. Stibium oxydatum fuscum) wird auf folgende Weise dargestellt: Man menge gleiche Theile gepulvertes Schwefelantimon und reinen Salpeter genau mit einander und zünde dieses Gemenge in einem eisernen Topf oder Mörser mit einer glühenden Kohle, am besten auf einem freien Platze, an. Es findet sogleich ein lebhaftes Verpuffen statt und es bleibt eine leberfarbene Masse zurück, die unter dem Namen Spießglanzleber (Hepar antimonii) officinell ist. Beträgt die verpuffende Masse aber einige Pfund, so kommt sie in feurigen Fluß, sich beim Erkalten in 2 Lagen theilend, wovon die obere eigentliche Spießglanzleber, d. h. ein Gemenge von schwefelantimonhaltigen Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, die untere aber eine schwarzbraune Masse, nehmlich eigentlicher Crocus mit einem Theil der Substanz der obern Lage ist. Beide Lagen können, wenn man die obere als Hepar benutzen will, durch Hammerschläge von einander getrennt werden. Die untere, oder auch die gesammte Masse, wird hierauf fein gepulvert und in einem eisernen Kessel so oft und so lange mit Wasser ausgekocht, bis dieses ganz geschmacklos abläuft. Es bleibt ein safranbraunes Pulver zurück, welches getrocknet den Crocus metallorum darstellt. Bei dem Verpuffen des Gemengs aus Schwefelantimon und Salpeter wird wegen der geringen Menge Salpeters nur ein Theil des Schwefels durch den

Sauerstoff der Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, welche sich nun mit aus dem Salpeter frei gewordenem Kali verbindet. Doch wird hiezu nicht aller Sauerstoff verwendet, sondern ein Theil desselben verbindet sich auch mit dem Antimon zu Oxyd. Ein Theil des Letztern wird auch durch den Sauerstoff des von der erzeugten Schwefels. nicht gebundenen Kalis gebildet, welches dadurch zu Kalium reduzirt, sich mit dem Schwefel verbindet, so daß aus Schwefelantimon und Kali durch Austausch der Bestandtheile Antimonoxyd und Schwefelkalium entstehen. Ein beträchtlicher Antheil Schwefelantimon bleibt aber unzersetzt, so daß die durchs Verpuffen entstandene Leber außer dem schwefelsauren Kali aus einer auflöslichen Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon und einem unauflöslichen Gemenge von 2 Stoffen besteht, nehmlich aus einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Das Wasser löst aus diesem Gemenge das schwefelsaure Kali und die auflösliche Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon auf, und das Unaufgelöste ist das erwähnte Gemenge aus einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali und einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, so daß der Crocus metallorum nicht reines Oxydum stibicum cum sulphureto stibii ist, sondern zugleich Oxydum stibicum cum kali enthält. Der Metallsafran ist gut ausgesüßt, völlig geruch- und geschmacklos, selbst in vielem Wasser kaum merklich, aber in verdünnter Ätzlauge leicht auflöslich; jedoch in Digestion mit einer stärkern Lauge wird er nicht verändert. In den meisten Säuren, selbst schwachen Pflanzensäuren, ist der Crocus noch leichter (bis auf einen Theil Schwefelantimon) auflöslich, als das reine Antimonoxyd, daher er früher zur Bereitung des Brechweinsteins angewendet wurde. Verdünnte Salzsäure, die auf Schwefelantimon nicht mehr wirkt, löst aus dem Spießglanzsafran die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf; von concentrirter Salzsäure wird er aber leicht und mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand aufgelöst. Wenn man Stibium oxydatum album mit der Hälfte Schwefelantimon zusammenschmilzt, so entsteht ebenfalls Metallsafran vermischt mit Schwefelkalium.

Das reine Antimonoxyd mit Hülfe der Salpetersäure dargestellt oder aus dem Algarothpulver geschieden, ist nicht so weiß wie die Spießglanzblumen, sondern geht immer etwas ins Graue. Es ist geschmacklos, wirkt aber doch Brechen erregend, wird beim Erhitzen gelb, und wenn man es in einem offenen Gefäße an einer Kante schnell erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zur antimonigen Säure. — Geglüht schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei Zutritt der Luft dichte weiße Dämpfe verbreitet und in Spießglanzblumen übergeht. In einer Retorte bei Ausschluß der Luft geschmolzen erhält es sich lange Zeit in Fluß, ohne auf das Glas zu wirken, welches nur erst in hoher Temperatur erfolgt; beim Erstarren bildet es eine weißgraue, krystallinische, asbestartige Masse. In der Schmelzbarkeit steht es dem Blei- und Wismuthoxyd nicht nach. Das Antimonoxyd wird auf der Kohle leicht reduzirt, desgleichen auch von Schwefelantimon.

Mit den Säuren bildet es die Antimonsalze, diesen die brechenerregende Eigenschaft mittheilend; sie sind entweder farblos, oder haben eine schmutzig gelbe oder rothe Farbe, und in Wasser theils auflöslich, theils unauflöslich; die concentrirten Auflösungen dieser Salze werden bei größerer Verdünnung mit Wasser zum Theil in basische unauflösliche und saure in Wasser auflösliche Verbindungen zersetzt. Den basischen Antimonsalzen kann durch viel Wasser noch mehr Säure entzogen werden; da jedoch die überbasischen Salze meistens ein wenig in Wasser löslich sind, so nimmt die Menge des Salzes bei zu großem Überschusse von Wasser wieder ab. Aus den Antimonsalzen wird durch Ätzalkalienauflösung das Oxyd als weißes Hydrat gefällt; da sich dasselbe aber gegen die Alkalien wie eine schwache Säure verhält, so geht es mit diesen eine Verbindung ein, wenn die Alkalien im Überschuß zugesetzt werden. Wird das frisch gefällte Antimonoxydhydrat mit Auflösungen von Ätzkali oder Ätznatrum digerirt, so löst sich nicht nur ein Theil davon in der alkalischen Flüssigkeit auf, sondern das zurückbleibende weiße körnige Pulver ist eine neutrale Verbindung von Antimonoxyd mit Kali in starrer Form, die sich nur schwer im Wasser auflöst. Schwefelwasserstoffgas und hydrothionsaure Schwefelalkalimetalle bringen in den Auflösungen der Antimonsalze einen orangefarbenen Niederschlag Schwefelantimon hervor, Zink, Cadmium und Eisen dagegen einen schwarzen; der letztere ist fein zertheiltes metallisches Antimon. Durch eine Auflösung des Cyaneisenkaliums werden diese Salze nur so wie durch Wasser verändert. Das reine Antimonoxyd muß sich in Essigsäure und in concentrirter Salzsäure, so wie bei Gegenwart von Wasser auch im Weinstein vollständig auflösen und an die damit digerirten Alkalien weder Salpeter- noch Salzsäure abgeben. Die Prüfung desselben auf fremde Beimischungen ist, wie bei Regulus antimonii angegeben worden, vorzunehmen. Es besteht aus 1 At. Antimon $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff. Das Antimonoxyd findet sich auch natürlich als Antimonblüthe, dann in dem weißen erdigen Spießglanzerze von Tonavara in Spanien. Dieses Erz, welches ursprünglich Schwefelspießglanz war, geht unmerklich in den Zustand des Oxyds über; es gibt Stücke davon, deren Mittelpunkt noch vollständiges Schwefelantimon ist. Die Abscheidung des Schwefels und der Ersatz desselben durch den Sauerstoff verändern nichts in der Form des Fossils. Alle Antimonoxyde werden mit Kohle oder Öl in einem Schmelztiegel erhitzt reducirt, die vollständige Reduktion gelingt aber nur dann, wenn Kali oder eine andere Substanz vorhanden ist, welche das Schmelzen des Antimons erleichtert.

Die 2te Oxydationsstufe des Antimons, die antimonige Säure, (Acidum stibiosum) bildet sich beim Rösten von Schwefelantimon und Erhitzen von Antimonoxyd unter Luftzutritt und beim starken Glühen von Antimonsäure. Sie wird im reinen Zustande erhalten, wenn man gepulvertes Antimon zuerst mit verdünnter Salpetersäure digerirt, dann concentrirte Salpetersäure darüber bis zur Trockne abzieht, und endlich die zurückbleibende Masse so lange roth glüht, bis die anfänglich gelbe Farbe in eine weiße übergegangen ist. Die antimonige Säure entsteht gleichfalls, wenn die Antimon-

säure heftig geglüht wird, wobei Entwicklung von Sauerstoffgas statt findet. Daß die durch Rösten des Schwefelantimons entstehende Spießglanzasche größtentheils aus antimoniger Säure besteht, ist schon oben bei der Beschreibung der Darstellungsweise des Spießglanzglases erwähnt worden. Die antimonige Säure ist ein weißes Pulver, welches sich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt, viel weniger schmelzbar, als Antimonoxyd ist und sich in Wasser nicht auflöst. Durch Glühen mit Kohle wird sie zu Metall reduzirt; die Reduktion erfolgt aber weit schwieriger, als beim Oxyd; vor dem Löthrohr verfliegt sie auf der Kohle in der innern Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, indem das Metall, so wie es reduzirt wird, sich verflüchtigt, wobei die Kohle im Umkreis mit frischgebildetem Oxyd beschlägt; nur bei Zusatz von Alkali lassen sich beim Schmelzen auf der Kohle Metallkugeln erhalten. Die antimonige Säure verbindet sich auf nassem und trocknem Wege mit den Salzbasen zu antimonigsauren Salzen; aus diesen in Wasser aufgelösten Salzen wird durch Säuren die antimonige Säure als Hydrat ausgeschieden, welches in weißen Flocken zu Boden fällt. Mehrere antimonigsaure Salze zeigen bei einer höhern Temperatur ein Erglimmen, nach welchem sie kaum noch durch Säuren zersetzbar sind. Die wasserhaltende antimonige Säure röthet auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit Wasser das Lakmuspapier, gibt beim Erhitzen 5,26 Procent reines Wasser und verliert dann die Eigenschaft Lakmus zu röthen. Die antimonige Säure wird als Hydrat von der Salzsäure aufgelöst; aber sie setzt sich entweder sogleich oder nach einiger Zeit wieder ab, wenn der Auflösung Wasser zugesetzt wird. In der Schwefelsäure ist sie in geringer Menge auflöslich, in Salpetersäure aber nicht. Durch Schwefelwasserstoffgas wird sie aus diesen Auflösungen pomeranzengelb gefällt. Gegen Schwefel verhält sie sich, wie das Antimonoxyd; mit Antimonoxyd zusammengeschmolzen, wird sie zu Antimonoxyd, indem das zugesetzte Metall durch Vertheilung des Sauerstoffs selbst in Oxyd übergeht. Wird die antimonige Säure mit Eisen und mit Salzsäure digerirt, so scheidet sich metallisches Antimon als ein schwarzes Pulver ab. Die antimonige Säure besteht nach Thomson aus 80,84 Antimon und 19,16 Sauerstoff, ist demnach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 4 At. Sauerstoff.

Die 5te Oxydationsstufe des Antimons oder die Antimonsäure (Acidum stibicum) wird erhalten beim Verpuffen des Antimons mit überschüssigem Salpeter, oder, wenn man Antimon in Königswasser auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, dann Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis alle Salpeters. verdampft ist. Die Antimonsäure zeichnet sich vor den übrigen Oxyden dieses Metalls durch die blaßzitronengelbe Farbe aus, die beim jedesmaligen Erhitzen dunkler erscheint, welche dunkelgelbe Farbe sie auch beim Erkalten beibehält, wenn ihr noch Salpetersäure beigemischt ist. Bei anhaltender Rothglühhitze verwandelt sie sich unter Sauerstoffgasentbindung in antimonige Säure. Sie ist geschmacklos, in Wasser unauflöslich, Lakmus nicht röthend und wird, wenn sie aus ihren Salzen durch Säuren gefällt worden,

als Hydrat nur von der Salzsäure und Weinsteinsäure, von letzterer aber nur in geringer Menge aufgelöst. Wird die Auflösung der Antimonsäure in Salzsäure mit wenigem Wasser verdünnt, so schlägt sie sich sogleich oder nach einer Weile nieder; wenn man jedoch der Auflösung auf einmal viel Wasser zusetzt, so bleibt die Auflösung klar, was mit der Auflösung der antimonigen Säure nicht der Fall ist. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie sowohl auf nassem als trocknem Wege die antimonsauren Salze, die theils in Wasser auflöslich, theils darin unauflöslich sind; Letzteres ist auch der Fall, wenn sie einen Überschuß an Säure besitzen. Die Auflösungen der antimonsauren Salze werden durch andere Säuren, selbst durch Kohlensäure, zerlegt, und die Antimonsäure fällt als ein weißes Pulver (Antimonsäurehydrat) nieder, das jetzt Lakmuspapier röthet, in der Hitze aber das Wasser verliert, und dann wieder eine blaßgelbe Farbe annimmt. Die Antimonsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht; dagegen treibt sie aber beim Erhitzen mit den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die antimonsauren Salze zeigen, wie die antimonigsauren Salze, beim Erhitzen bis zum Glühen oft Verbrennungsphänomene und sind dann nur schwierig oder gar nicht mehr durch Säuren zersetzbar. In den übrigen Eigenschaften kommt die Antimonsäure mit den vorhergehenden Oxydationsstufen des Antimons überein, wird daher auch, wie die antimonige Säure, bei Digestion mit Eisen und Salzsäure zu Metall reduzirt. Sie besteht aus 73,33 Antimon und 26,67 Sauerstoff, ist daher zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 5 At. Sauerstoff.

Aus den beiden Antimonsäuren oder aus den sauren Kalisalzen derselben (je nachdem die neue oder alte Bereitungsart gewählt wurde) besteht nun dasjenige officinelle Präparat, welches den Namen schweißtreibender Spießglanz (Antimonium diaphoreticum. Stibium oxydatum album) führt. Zu dessen Darstellung vermenge man 2 Theile gepulvertes Schwefelantimon mit 3 Theilen reinen trocknen gepulverten Salpeters und trage dieses Gemenge mittelst eines eisernen Löffels in kleinen, etwa Loth schweren Antheilen nach und nach in einen schon vorher rothglühend gemachten hessischen Schmelztiegel ein. Es entsteht jedesmal ein lebhaftes Verpuffen, und es ist nicht eher eine neue Portion einzutragen, bis die erstere vollkommen verpufft ist, wobei man sich in Acht zu nehmen hat, daß keine Kohlenstückchen in den Tiegel fallen, oder daß nicht an dem Löffel, womit man einträgt, etwas von der glühenden Masse hängen bleibt, weil dadurch das ganze Gemeng zum größten Nachtheil des Arbeiters entzündet werden würde. Während des Verpuffens setzt sich oben am Rande und den Seitenwänden des Tiegels ein weißgelblicher oder lichtbräunlicher krystallinischer Anflug (Spießglanzblumen) an, welcher sorgfältig mit einem Spatel abgestoßen und mit der glühenden Masse wieder gemischt werden muß, damit dem Präparat kein brechenerregendes Antimonoxyd beigemengt bleibt. Nachdem die Verpuffung des ganzen Gemenges beendigt ist, erhält man die Masse noch ½ Stunde lang im Weißglühfeuer; dann wird sie noch glühend und weich mit einem

eisernen Löffel ausgeschöpft, in kleinen Haufen auf ein Eisenblech gelegt und, nachdem sie etwas verkühlt hat, sogleich in einem eisernen Mörser fein gepulvert, wo sie nun das unausgewaschene schweißtreibende Spießglanz (Antimonium diaphoreticum non ablutum) darstellt. Wird dagegen die verpuffte und gepulverte Masse noch heiß in die 10 bis 15fache Menge kochendes Wasser eingetragen, und die Auflösung der dabei befindlichen Salze durch anhaltendes Umrühren befördert, dann das sich am Boden abgesetzte Pulver durch ein Filter geschieden und so oft mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abfließt, so stellt es nach dem Trocknen das ausgewaschene schweißtreibende Spießglanz (Antimonium diaphoreticum ablutum) dar. Bei diesem Proceß oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure das Antimon des Schwefelantimon zur Antimonsäure, und der Schwefel desselben zur Schwefelsäure, weil hier die Menge des Sauerstoffs hinreicht, sowohl das Antimon, als den Schwefel zur höchsten Stufe zu oxydiren. Durch die bei der Verpuffung entstehende starke Hitze wird aber ein Theil der gebildeten Antimonsäure wieder in antimonige Säure verwandelt, welche beide Säuren sich nebst der Schwefelsäure mit dem aus dem Salpeter frei gewordenen Kali verbinden, so daß das verpuffte Gemenge (das Antimonium diaphoreticum non ablutum) aus antimonigsaurem, antimonsaurem und schwefelsaurem Kali besteht, nebst dem nicht zersetzten Antheil Salpeter, der im Überschuß vorhanden war, der aber durch die starke Hitze theilweise in salpetrigsaures Kali übergegangen ist. Wird nun dieses Gemenge mit kochendem Wasser behandelt, so zerfallen die antimonsauren Salze in saure und basische Verbindungen, von denen die letzteren nebst dem schwefelsauren und salpeters. Kali vom Wasser aufgelöst werden, die sauren antimonsauren Salze aber unaufgelöst zurückbleiben, die nun das Antimonium diaphoreticum ablutum darstellen. Wird das erste Absüßwasser der verpufften Masse abgedampft, und die abgedampfte Flüssigkeit in die Kälte gestellt, so krystallisirt der überschüßig zugesetzte, aber durch die starke, bei der Verpuffung statt findende Hitze zum Theil in salpetrigsaures Kali verwandelte Salpeter in Verbindung mit schwefelsaurem Kali heraus, der den Namen Spießglanzsalpeter (Nitrum antimoniatum) führt. Dieses Salz hat das Ansehen des Salpeters, wird an der Luft feucht, entwickelt, mit verdünnten Säuren übergossen, rothe Dämpfe von salpetriger Säure, enthält aber kein antimonsaures Salz. Tröpfelt man in das Auswaschwasser des Antimonium diaphoreticum irgend eine Säure, so fällt ein weißes Pulver (antimonige Antimonsäurehydrat) nieder, das ehemals den Namen Perlmaterie (Materia perlata) führte. Dampft man das Absüßwasser des Antim. diaphor. bis zur Trockne ab, ohne den Salpeter durch Krystallisation oder die Antimonsäure durch Säuren zu scheiden, so hat man den eingedickten Spießglanzsalpeter (Nitrum antimoniatum inspissatum), der die oben erwähnten, in dem Abwaschwasser enthaltenen, Salze enthält.

Die neue pr. Pharmacop. schreibt vor, statt des Schwefelantimons metallisches Antimon zur Bereitung des Stibium oxydatum album anzuwenden.

Nach dieser Vorschrift wird 1 Theil gepulvertes Antimonmetall mit 2½ Theilen gereinigtem Salpeter vermengt und auf die oben angegebene Weise vorsichtig verpufft. Die verpuffte Masse ist gleichfalls noch ½ Stunde hindurch der Glühhitze auszusetzen, dann noch heiß in kochendes destillirtes Wasser zu tragen, und dem kochenden Gemenge so viel verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, bis diese ein wenig vorwaltet. Die Schwefelsäure zersetzt sowohl die in dem Abwaschwasser befindlichen, als die im Rückstand verbliebenen antimonsauren Salze in Hydrate der antimonigen Säure und Antimonsäure, so daß zwischen dem auf diese Weise dargestellten Stibium oxydatum album und der vorangeführten Perlmaterie kein Unterschied statt findet. Von dem auf die ältere Weise blos durch Auswaschen der verpufften Masse mit Wasser dargestellten Antimon. diaphoreticum ist das nach der neuen Vorschrift bereitete Präparat jedoch darin verschieden, daß jenes Kali enthält, demnach aus saurem antimonsaurem Kali besteht, dieses aber blos ein Gemenge aus den beiden Hydraten der Antimonsäuren darstellt, jedoch in unbestimmten Verhältnissen; denn nach Maßgabe der Dauer des Glühens und des dabei angewandten Hitzgrades wird mehr oder weniger Antimonsäure unter Ausscheidung von Sauerstoffgas in antimonige Säure verwandelt worden seyn. Das aus dem Antimonmetall durch Verpuffen mit Salpeter bereitete Antimon. diaphoret. ist aber dem nach der ältern Vorschrift aus Schwefelantimon bereiteten dann in seiner Mischung ganz gleich, wenn es blos mit Wasser ohne Zusatz von Schwefelsäure ausgewaschen wurde; es besteht dann ebenfalls aus saurem antimonig- und antimons. Kali. Das Aussüßwasser enthält dann blos basisch antimons. Kali mit dem unzersetzt gebliebenen Salpeter; schwefelsaures Kali ist aber nicht darin enthalten.

Das wohlausgesüßte schweißtreibende Spießglanz besitzt eine blendend weiße Farbe, völlige Geruch- und Geschmacklosigkeit, läßt sich leicht in Stücke brechen und fein reiben, erregt aber, innerlich angewendet, kein Erbrechen. Es ist in Wasser unauflöslich, soll sich aber nach Dörffurth (deutsches Apothekerb. 2 Th. S. 2042) in der 400fachen Menge Wasser auflösen und daraus beim Verdunsten der Auflösung in kleinen glänzenden Krystallen anschießen. Mit Säuren darf es nicht aufbrausen, sich auch darin mit Ausnahme der Salzsäure nicht auflösen, aus welcher Auflösung es durch Schwefelwasserstoffgas zu Goldschwefel gefällt wird. Mit Wasser und Weinstein digerirt, wird es zwar aufgelöst, bildet aber keinen Brechweinstein, sondern nur eine zähe, luftbeständige, leicht lösliche Masse. Für sich allein ist es höchst feuerbeständig und erst in stärkster Gluth zu einer gelben glasigen Schlacke schmelzend, wobei es sich zum Theil zu Metall reduziren soll. Mit schwarzem Fluß (2 Th. rohen Weinstein mit 1 Th. Salpeter verpufft) versetzt, und in einem Tiegel bei starker Hitze geschmolzen, wird das Antim. diaph. zu Metall hergestellt. Gegen Schwefel und metallisches Antimon verhält es sich, wie die reinen Antimonsäuren. Das Antim. diaphor. non ablutum ist, zu Pulver zerrieben, von weißer Farbe und hat einen salzigen Geschmack. Es besteht aus den antimonsauren Kalisalzen, Salpeter und schwefelsaurem Kali.

An der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlensäure an, wodurch es nicht nur bald klümpricht und nach und nach breiartig wird, sondern auch durch die Kohlensäure eine Zersetzung erleidet, die sich mit dem Kali der antimonsauren Kalisalze verbindet, wobei zuletzt, wenn das kohlens. Kali sich völlig mit Kohlens. gesättigt hat, die Salzmasse die vorige trockne Beschaffenheit ziemlich wieder annimmt. Dieses Präparat muß in einem wohl verschlossenen Gefäße an einem trocknen Ort aufbewahrt werden; denn schlecht aufbewahrt, verliert es seine weiße Farbe, wird gelb oder grau und ist nun zum Arzneigebrauch untauglich.

Das schweißtreibende Spießglanz muß, wie schon angeführt worden ist, eine weiße oder doch nur kaum merklich gelbliche Farbe besitzen; ist die Farbe schmutzig gelb, und gibt die damit digerirte verdünnte Salzsäure mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, so ist es mit Eisenoxyd verunreinigt. Ein Braunsteingehalt des Präparats, der ihm eine graue oder graugelbe Farbe ertheilt, gibt sich zu erkennen, wenn dasselbe mit 2—3 Theilen Ätzlauge in einen silbernen Tiegel eingedickt, und der Rückstand in destill. Wasser aufgelöst wird, welche Auflösung jetzt die Eigenschaften des mineralischen Chamäleons zeigt (s. Manganesium). Die höchst gefährliche Beimischung des brechenerregenden Antimonoxyds läßt sich entdecken, wenn man das Antim. diaph. mit starkem destillirtem Essig übergießt und eine Zeitlang damit digerirt. Setzt man dann der abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelwasserstoffsäure zu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, auf zugesetzte Blutlauge aber ein weißer Präcipitat. Sollte das Präparat mit Bleiweiß oder Kreide verfälscht seyn, so wird in dem damit digerirten und abfiltrirten Essig im ersten Fall durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei in schwarzbraunen Flocken gefällt werden, im zweiten Fall aber die Flüssigkeit einen bitterlich kalkartigen Geschmack besitzen und auf zugetröpfelte kohlensaure Kalianflösung zwar ein weißes Pulver niederfallen, das aber beim Übergießen mit flüssiger Schwefelwasserstoffsäure seine Farbe nicht verändert. Beigemengte Kieselerde bleibt im Rückstande, wenn das Ant. diaph. in Salzsäure aufgelöst wird. Sind die Salze nicht gehörig ausgewaschen worden, so zeigt das damit abgekochte Wasser einen salzigen Geschmack und hinterläßt nach dem Verdampfen zur Trockne einen salzigen Rückstand. War das zum schweißtreibenden Spießglanz angewandte Schwefelantimon oder das metallische Antimon arsenikhaltig, so ist es dann ebenfalls nicht frei von dieser gefährlichen Beimischung. Der Arsenik gibt sich zu erkennen durch den knoblauchartigen Geruch, den das Präparat auf glühende Kohlen gestreut, entwickelt, und dadurch, daß es, mit Kohle in einer Glasröhre geglüht, metallisches Arsenik sublimiren läßt. Nach ältern Erfahrungen scheint es nicht unwahrscheinlich zu seyn, daß das Antimon. diaphor., den Lichtstrahlen ausgesetzt, eine Desoxydation zu Oxyd erleidet, indem es, lange aufbewahrt, eine brechenerregende Beschaffenheit erlangen soll. Es ist daher zweckmäßig, dieses Mittel nicht nur in gut verstopften, sondern auch in schwarz angestrichenen, die Lichtstrahlen abhaltenden gläsernen oder steinzeugnen Gefäßen aufzubewahren.

Wenn man gleiche Theile Regulus Antimonii und Zinn miteinander schmilzt, den entstandenen zinnhaltigen König pulvert und dann mit 4 Th. Salpeter verpuffen läßt, so erhält der entstandene und mit Wasser ausgesüßte Kalk den Namen Poters Pulver gegen die Schwindsucht (Antihecticum Poterii). Dr. James's Pulver wird dadurch bereitet, daß man 2 Th. Schwefelantimon, 1 Th. calcinirte Knochen und 4 Th. Salpeter mit einander verpufft, und die verpuffte Masse fein reibt. Es besteht aus Antimon. diaphor., schwefels. Kali, phosphors. Kalk und einer geringen Menge Gyps.

Das Antimon verbindet sich mit dem Schwefel in drei verschiedenen Verhältnissen, nehmlich zu einfach, anderthalb und doppelt Schwefelantimon, von denen aber nur die erstere und letztere officinelle Verbindungen sind. Das einfache Schwefelantimon, gewöhnliches Schwefelantimon oder Schwefelspießglanz (Antimonium crudum. Stibium sulphuratum nigrum) findet sich ziemlich häufig im Mineralreich als Grauspießglanzerz und wird durch Ausschmelzen von seinen Beimengungen gereinigt. Diese Absonderung wird auf die Weise verrichtet, daß man das gröblich zerschlagene Erz in hohe cylindrische, am Boden durchlöcherte Töpfe von gemeinem Töpferzeuge füllt, diese auf etwas weitere Töpfe stellt, in welche der Boden des obern Gefäßes 2 bis 3 Zoll tief reicht. Die letzteren werden in einem Kreise in die Erde gegraben, dann die gefüllten cylindrischen Gefäße darauf gestellt, die Fugen zwischen beiden verklebt, und innerhalb des Kreises Feuer gemacht. Das Schwefelantimon schmilzt vermöge seiner Leichtflüssigkeit, fließt durch den durchlöcherten Boden in den untern Topf, erkaltet hier und nimmt die Form an, in der es im Handel vorkommt. Das aus Ungarn kommende wird für das beste gehalten; es besitzt die Form von stumpfen kegelförmigen Massen oder Broden, ist auswendig rauh, inwendig glänzend und strahlend. Die dichteren und schwereren Massen oder Kuchen, welche im Querbruche nur wenig glänzen und gleichsam getäfelt erscheinen, der Länge nach zerbrechen, aber breite und lange, sehr glänzende blaugraue, theils parallele, theils überzwerglaufende Streifen zeigen, sind als das reinste Schwefelantimon vorzuziehen. Zum pharmaceutischen Gebrauche wählt man auch nur den unteren spitzigen Theil des Kuchens, indem der obere breite Theil leichter und schlackichter ist. Dasjenige, welches fast durchaus schlackicht, leicht und schwammig ist, das inwendig Blasen hat, und dessen Streifen sehr schmal, klein und völlig unregelmäßig sind, das gepulvert im Schmelzfeuer Unreinigkeiten zurückläßt, muß verworfen werden. Das Schwefelantimon besitzt eine schwarze oder vielmehr bleigraue Farbe, färbt stark ab, ist spröde, läßt sich leicht zerreiben und gibt, wenn es chemisch rein ist, ein rothbraunes Pulver; das käufliche stellt dagegen zerrieben stets ein schwarzes Pulver dar. Es ist geruch- und geschmacklos, unauflöslich in Wasser und luftbeständig, geht aber im gepulverten Zustande allmählig theilweise in Oxyd über. Leicht schmelzend im Feuer, bleibt es jedoch bei abgehaltener Luft unverändert, erst in hoher Temperatur sich verflüchtigend. Beim Rösten unter Luftzutritt verwandelt es sich, indem seine beiden Bestandtheil sich größtentheils oxydiren, in die oben

erwähnte Spießglanzasche; in starker Hitze verbrennt es mit blauer Flamme. Wird es in einem Tiegel erhitzt, auf dem mehrere Aludel (Vorstöße von Steingutmasse, die unten und oben offen, in der Mitte bauchig sind) so übereinander stehen, daß die Luft das Schwefelantimon durch eine seitwärts in dem untern Aludel angebrachte Öffnung berühren kann, so verbrennt ein Theil des Schwefels, das Metall wird oxydirt, und das oxydirte Antimon verwandelt sich in Verbindung mit etwas Schwefel oder vielmehr Schwefelantimon in Dampf, der, in die Höhe steigend, sich in den Aludeln anlegt. Nach dem Erkalten findet man in den oberen Aludeln einen graugelben, unter diesen einen rothgelben, unter diesen wieder einen hellgelben Anflug, der aber von den silberfarbenen Spießglanzblumen sehr verschieden ist, und als Rückstand bleibt Spießglanzasche. Erwärmte concentr. Salzs. bildet mit Schwefelantimon, indem die gegenseitigen Bestandtheile sich austauschen, Schwefelwasserstoffgas und Antimonchlorür; in der Kälte wirkt die Salzs. nur wenig darauf ein. Chlorgas verwandelt erwärmtes Schwefelantimon in Chlorschwefel und Antimonchlorid. Durch erhitzte Salpetersäure wird es in ungelöst bleibendes basisch salpetersaures Antimonoxyd umgeändert, während zugleich der größte Antheil Schwefel in Schwefelsäure übergeht, die an einen Theil des Antimonoxyds tritt. Kochendes Vitriolöl erzeugt mit Schwefelantimon unter Entwicklung von schwefliger S. und Zusammenschmelzen des Schwefels eine durch Wasser gefällt werdende Lösung von saurem schwefelsaurem Antimonoxyd. Wasserstoffgas, über glühendes Schwefelantimon streichend, bildet Schwefelwasserstoffgas unter Reduktion des Metalls. Kohle zersetzt es in starker Glühhitze in Schwefelkohlenstoff und in Metall. Mit Salpeter verpufft es in der Glühhitze zu den oben bei Antimon. diaphor. erwähnten Verbindungen. Viele Metalle entziehen dem Schwefelantimon in der Glühhitze den Schwefel; das abgeschiedene Antimon nimmt dann den überschüssig zugesetzten Theil des andern Metalls auf. Gleich den Metallen wirken mit Kohle gemengte kohlensaure Alkalien. Von dem Verhalten des Schwefelantimons zu den Alkalien wird weiter unten ausführlicher gehandelt werden. Das Schwefelantimon besteht aus 74 Antimon und 26 Schwefel, ist demnach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 3 At. Schwefel. Es wird in Substanz als Medikament angewendet, zu welchem Zweck es zum feinsten Pulver gebracht werden muß. Das Schwefelantimon enthält häufig Blei, Eisen, Mangan, Arsenik. Das Bleierz, wenn es dem Schwefelantimon beigemengt ist, läßt sich von diesem durch das mehr blättrige als spießige Ansehen unterscheiden. Der Braunstein dagegen hat ein weniger glänzendes Ansehen, ist auch weit härter und läßt sich schwerer pulvern, als das Schwefelantimon. Der Arsenikkies oder Mißpickel ist leicht durch seine weißgrauliche oder weißgelbe Farbe, seinen vollkommenen metallischen Glanz, körnigen Bruch und dadurch, daß er auf glühende Kohlen gestreut, einen knoblauchartigen Geruch verbreitet, zu erkennen. Die chemische Prüfung auf diese Verunreinigungen kann auf die bei Antimonium angegebene Weise bewerkstelligt werden. Am zweckmäßigsten löst man das Schwefelantimon, um einen Arsenikgehalt zu entdecken, im Kö-

nigswasser auf, fällt mit Schwefelwasserstoffgas, löst den Niederschlag wieder in Salpetersäure, fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff und reduzirt dann den erhaltenen Schwefelarsenik auf die bei Arsenicum angegebene Weise.

Wegen der so häufig statt findenden Verunreinigung des im Handel vorkommenden Schwefelantimons, schreibt die Pr. Pharm. vor, es aus 21 Theilen käuflichen Regulus Antimonii und 9 Th. gereinigten Schwefel zusammenzusetzen. Das Antimon wird dazu ganz fein gepulvert, mit dem Schwefel genau gemengt, und das Gemenge in einem Schmelztiegel, nachdem man es vorher mit einer daumensdicken Lage ganz trocknen Kochsalzes bedeckt hat, dem Feuer ausgesetzt, so daß der Tiegel, wenn die Masse 30 Unzen beträgt, ½ Stunde lang der Glühhitze ausgesetzt bleibt. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wird er zerschlagen, die darin befindliche zusammenhängende, schwarze, glänzende und strahlige Masse, welche Schwefelantimon ist, herausgenommen, von der Schlacke und dem etwa vorhandenen Antimonmetall getrennt und aufbewahrt. Die Verbindung des Antimons mit dem Schwefel erfolgt unter Mitwirkung der Hitze unter schwacher Verbrennungserscheinung, wobei die vorgeschriebene Menge von Schwefel mehr, als hinreichend ist, das Metall auf die erste Schwefelungsstufe zu bringen; auch schadet ein Überschuß des Schwefels nicht, da er außer Verbindung bleibt und sich größtentheils verflüchtigt. Das zugesetzte Kochsalz, in der Hitze in Fluß kommend, verhindert durch die gebildete Decke den Zutritt des Sauerstoffs, der sich sonst mit dem Schwefel verbinden und diesen verbrennen würde.

Schwefelantimon entsteht auch auf nassem Wege, wenn Antimonoxydsalze, z. B. eine Auflösung des Brechweinsteins, mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt werden. Der entstehende rothbraune Niederschlag ist Schwefelantimonhydrat und verhält sich, wie das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelantimon.

Schwefelantimon verbindet sich mit den Schwefelalkalimetallen zu Schwefelsalzen, worin das erstere die Stelle einer Säure vertritt. Die Verbindung, welche den Namen Spießglanzleber führt, ist in Wasser auflöslich, und Säuren schlagen daraus unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas Spießglanzschwefel nieder.

Schwefelantimon, mit 22—23 PC. Antimonoxyd verbunden, bildet ein Präparat, das unter dem Namen Kermes, rother Schwefelspießglanz (Kermes minerale, Sulphur stibiatum rubrum) als Arzneimittel aufgenommen worden ist. Es kann auf verschiedene Weise dargestellt werden; die ursprüngliche Bereitungsart besteht darin, daß man 4—8 Theile gepulvertes Schwefelantimon in einer eisernen Schale mit einer Auflösung von 1 Theil kohlensaurem Kali in 16 Theilen Wasser 1—2 Stunden lang kocht und dann die Flüssigkeit kochend heiß in ein Gefäß mit kaltem Wasser filtrirt. Während des Erkaltens scheidet sich der Kermes als ein lockeres Präcipitat von braunrother Farbe aus. Das unaufgelöste Schwefelantimon kann wiederholt mit der von dem Kermes abgegossenen Kaliauflösung gekocht werden, so lange,

als sich aus der kochendheiß filtrirten Flüssigkeit noch Kermes abscheidet, worauf der aus den verschiedenen Abkochungen niedergefallene Kermes zusammengemischt, sorgfältig mit lauem (nicht kochendem) Wasser abgewaschen und getrocknet wird. Nach Clützel läßt sich der Kermes von sehr schöner Beschaffenheit darstellen, wenn man 1 Theil feingepulvertes Schwefelantimon mit 22 Th. krystallis. kohlens. Natr. und 250 Th. Wasser 1 Stunde lang kocht, die Flüssigkeit noch kochend heiß in vorher erwärmte Gefäße filtrirt, diese bedeckt und nach und nach erkalten läßt. Nach 24 Stunden hat sich der Kermes abgesetzt, von welchem dann die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, und derselbe bei + 20 R. getrocknet wird. Über die Entstehung des Kermes auf diesem Wege gibt Liebig (Ann. d. Ph. VII. S. 1—19) folgende Theorie: In kohlens. Natrumauflösung ist das Schwefelantimonium in der Kälte unauflöslich; in der Wärme dagegen löst es sich darin unter sehr deutlicher Kohlensäureentwicklung leicht und farblos auf, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich Kermes aus, während die überstehende Lauge Schwefelnatrium enthält, wonach also eine Zersetzung der Art erfolgt, daß ein Theil Natrum, indem er selbst in Schwefelnatrium übergeht, durch seinen Sauerstoff einen entsprechenden Antheil Schwefelantimon in Antimonoxyd verwandelt, der nun mit dem andern Antheil Schwefelantimon als Kermes niederfällt. Wird aber die Natrumlösung mit dem Schwefelantimon nur bis zur Auflösung des letztern erwärmt und läßt man dann sofort die Auflösung erkalten, so entsteht ein mißfarbiger graubrauner Niederschlag, der aus Schwefelantimonhydrat und dem gebildeten Schwefelnatrium besteht und beim Auswaschen an der Luft durch theilweise Zersetzung des Schwefelnatriums dann alkalisch wird; die Flüssigkeit, aus der sich dieser Niederschlag abgeschieden hat, enthält in diesem Fall kaum Spuren von Schwefelnatrium oder Antimon. Indessen muß sich auch hier etwas Antimonoxyd gebildet haben in Folge des entstandenen Schwefelnatriums, was sich mit dem Natrum zu auflöslichem Antimonoxyd verbindet. Wenn dagegen, wie die Vorschrift verlangt, das Sieden der kohlens. Natrumlösung mit dem Schwefelantimon 1 Stunde oder länger fortdauert, so oxydirt sich wieder ein Theil des Natrums im gebildeten Schwefelnatrium durch die Luft und gibt seinen Schwefel an einen Theil Schwefelantimon ab, der hiedurch zu Goldschwefel (die 3te Schwefelungsstufe des Antimons) wird, welcher durch das übrige Schwefelnatrium in Auflösung zurückbehalten wird. In diesem Falle setzt sich beim Erkalten ein sehr schöner Kermes ab, und Säuren fällen aus der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit Goldschwefel. Wenn auf die Auflösung, aus welcher sich der Kermes abgesetzt hat, Luft einwirken kann, schlägt sich nach einiger Zeit ein weißes krystallinisches Pulver nieder, welches antimonigsaures Alkali enthält, gebildet auf Kosten von Schwefelantimon, welches die Flüssigkeit neben Schwefelnatrium in Auflösung zurückbehält. Das kohlensaure Kali wirkt bei kurzem Kochen und hinlänglicher Verdünnung nur als einfaches Auflösungsmittel auf das Schwefelantimon, und nur erst beim langen Kochen wird oxydhaltiger Kermes gewonnen. Das Antimonoxydnatrum ist übrigens

leichter in Wasser auflöslich, als das Antimonoxydkali. Auf trocknem Wege läßt sich der Kermes nach Berzelius am besten auf folgende Weise darstellen: 1 Theil reines kohlens. Kali wird mit 2½ Th. feingestoßenem Schwefelantimon genau gemengt und in einem bedeckten Tiegel langsam erhitzt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig fließt. Das fließende Gemenge wird dann ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert, in einem passenden Geschirr mit der 10fachen Menge Wasser ½ Stunde lang unter Umrühren mittelst eines Spatels gekocht und hierauf die Flüssigkeit noch kochend heiß durch ein vorher erhitztes Filtrum geseiht. Das Filtrat, anfangs klar oder nur wenig gefärbt, erscheint nach wenigen Augenblicken trübe und setzt Kermes ab, den man auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht, so nimmt sie eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieß kann so lange fortgesetzt werden, bis eine neue Abkochung keinen Kermes mehr liefert. Die neuste Pr. Ph. schreibt vor: 8 Th. metallisches Antimon, 6 Th. wasserleeres kohlens. Natrum und 4 Th. gereinigten Schwefel zusammenzureiben, das Gemenge bei gelindem Feuer zu schmelzen, die fließende Masse auszugießen, und diese dann, wie schon angeführt wurde, weiter zu behandeln. Diese Vorschrift weicht von der von Berzelius gegebenen blos darin ab, daß statt des natürlichen Schwefelantimons, ein Gemenge von metallischem Antimon und Schwefel, und statt des Kalis Natrum vorgeschrieben ist. Beim Zusammenschmelzen von kohlens. Alkali mit Schwefelantimon oxydirt sich eine Portion Antimon auf Kosten des Alkali; es bildet sich Antimonoxyd-Alkali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, wobei der mit dem jetzt oxydirten Antimon verbunden gewesene Schwefel mit dem aus dem Alkali reduzirten Alkalimetall sich zu erstem Schwefelalkalimetall verbindet, welches mit dem Überrest des Schwefelantimons zu einem Doppelsulphuretum zusammentritt. Die ganze geschmolzene Masse gesteht beim Erkalten zu einer leberbraunen Substanz, Hepar antimonii genannt, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zu einem breiartigen Gemenge zerfließt. Wird sie mit Wasser ausgekocht, so löst sich das Doppelsulphuretum (Schwefelalkalimetall und Schwefelantimon) nebst dem Antimonoxydalkali auf; aber diese Auflösung wird während des Erkaltens so zersetzt, daß eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd in bestimmten Verhältnissen als Kermes niederfällt, während eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelalkalimetall und von Antimonoxyd mit Natrum mit einem geringen Gehalt von Antimonoxyd aufgelöst bleibt. Wenn die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand wieder gekocht wird, so löst sich wieder Schwefelantimon und Antimonoxyd auf und fällt dann beim Erkalten als Kermes nieder. Zuletzt bleibt blos die Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon (Crocus metallorum) zurück, die sich in der Flüssigkeit nicht auflöst. Aus der Flüssigkeit, welche den Kermes hat fallen lassen, wird durch Zusatz von kohlens. Ammoniak oder doppelt kohlens. Kali schwefelalkalimetallhaltiges Schwefelantimon

ausgeschieden. Wenn die Menge von kohlensaurem Alkali vermehrt wird, so bedarf die Masse zur Schmelzung eine weit höhere Temperatur, und das Antimonoxydalkali zerfällt dabei in Metall, was sich abscheidet, und in antimonigsaures Alkali, wie denn schon bei 1 kohlens. Alkali mit 2 Schwefelantimon eine Masse mit eingemengten Metallkörnern entsteht. In demselben Grade nun, als die Menge von Antimonoxyd in der Auflösung abnimmt, verringert sich die Menge des niederfallenden Kermes, indem sich eine größere Menge Schwefelalkalimetall bildet, wodurch das Schwefelantimon zuletzt in der Auflösung gänzlich zurückgehalten wird, so daß aus einer Hepar, die durch Zusammenschmelzen von 2 kohlens. Alkali mit 1 Schwefelantimon bereitet ist, kein Kermes mehr erhalten werden kann. Wurde 1 Th. Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Natrum bereitet, so daß sie kein überschüssiges Alkali enthielt, so lieferte die wohlgeflossene leberbraune Masse, mit Wasser ausgekocht, eine klare Auflösung, welche Schwefelantimon in bedeutender Menge enthielt, die aber beim Erkalten keine Spur von Kermes absetzte, weil sich hiebei kein Antimonoxyd gebildet hatte.

Liebig gibt nun noch folgendes Verfahren zur Bereitung des Kermes als das beste an: 4 Th. gepulvertes Schwefelantimon werden mit 1 Theil getrocknetem kohlens. Natr. gemengt und bei Rothglühhitze geschmolzen; zum Umrühren bedient man sich eines Pfeifenstiels, unter Vermeidung aller eisernen Geräthschaften. Die geschmolzene Masse wird auf einen Ziegelstein ausgegossen, wo sie beim Erkalten zerspringt, dann zum feinsten Pulver zerrieben. Ein Theil dieses Pulvers wird nun mit einer Auflösung von 2 Th. krystallisirten kohlens. Natrums in 16 Th. Wasser 1 Stunde lang gekocht, filtrirt und die Flüssigkeit dem Erkalten überlassen. Der niederfallende Kermes scheidet sich leicht von der Flüssigkeit ab und setzt sich als schweres Pulver nieder, von welchem man die abgeklärte Lauge abgießt und aufs neue mit dem Rückstand kocht. Man kann dieses Verfahren so oft wiederholen, bis zuletzt nur gelber oder gelbbrauner Crocus zurückbleibt und gewinnt bei jedesmaligem Erkalten eine entsprechende Menge Kermes.

Die sogenannten oxydfreien Kermesarten sind mit den Niederschlägen identisch, welche durch Zusatz von kohlensauren Alkalien in alkalischen Auflösungen von Schwefelantimon bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden. Nur der Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffsäure in Antimonoxydsalzen entsteht, ist reines Schwefelantimonhydrat, alles andere, auf nassem Wege entstandene Schwefelantimon enthält stets entweder Oxyd oder ein Schwefelmetall, was dessen Stelle vertritt. Die letzteren Verbindungen, welche eine alkalische Schwefelbasis enthalten, zeichnen sich dadurch aus, daß sie noch feucht sich in Kalilauge vollkommen lösen, und daß die Auflösung, mit einer Säure vermischt, neben Schwefelantimon, was sich niederschlägt, noch Schwefelwasserstoffsäure entwickelt, deren Bildung auf der Zersetzung der alkalischen Schwefelbasis beruht. Der eigentliche Kermes löst sich dagegen feucht nicht vollkommen auf in Ätzkali, sondern hinterläßt einen Antheil Cro-

cus, welcher in Wasser unauflöslich ist. Der oxydfreie Kermes, welcher entsteht, wenn Schwefelkalium mit feingepulvertem Schwefelantimon gekocht, und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wird, oder wenn sie erkaltet sich daraus abscheidet, ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium; desgleichen sind auch diejenigen Niederschläge von derselben Beschaffenheit, welche man erhält, wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und schwarzen Fluß mit einander schmilzt und diese Masse mit Wasser auskocht, oder wenn schwefelsaures Kali, Kohle und Schwefelantimon bei starker Glühhitze geschmolzen werden. Die Auflösung dieser beiden oxydfreien Spießglanzlebern in kochendem Wasser gesteht meistens beim Erkalten zu einer durchscheinenden braunen Gallerte, und das Gerinnen wird in diesem Fall durch die niederfallende Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium hervorgebracht. Es läßt sich aber leicht aus dieser Gallerte, die an der Luft schwer trocknet, und die den gewöhnlichen Kermes durchaus nicht ersetzen kann, schöner Kermes gewinnen, wenn man der ursprünglichen Auflösung, aus welcher sich diese Gallerte absetzt, kohlensaures Kali oder Natrum zusetzt und damit eine halbe Stunde lang kocht. Nach dem Erkalten setzt sich daraus sehr schöner Kermes ab, der zu einem feinen lockern Pulver wird und sehr leicht trocknet.

Ätzkalilauge löst das Schwefelantimon theilweise unter gegenseitiger Zersetzung auf; es bleibt ein zitronengelbes Pulver zurück, das eine dem Crocus gleiche Verbindung darstellt und, wie dieser, aus Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon besteht; die Flüssigkeit dagegen enthält Schwefelantimon und Schwefelkalium aufgelöst (wohl auch etwas Antimonoxydkali), und bei Überschuß von Ätzlauge scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Säuren bringen darin unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen feuerrothen Niederschlag von Schwefelantimon hervor, welcher beim Trocknen braunroth wird, und ohnerachtet dieses verschiedenen Äußern dieselbe Zusammensetzung besitzt, als das schwarze. Im lufttrocknen Zustande kann er als Schwefelantimonhydrat angesehen werden. Dieses unterscheidet sich vom schwarzen Schwefelantimon dadurch, daß es ohne Rückstand in Ätzlauge auflöslich ist. Diese Auflösung ist farblos und kann mit Wasser ohne Veränderung gemischt werden; setzt man ihr Salzsäure zu, so scheidet sich Schwefelantimonhydrat ab ohne Gasentwicklung, und ohne daß in der Flüssigkeit eine Antimonverbindung zurückbleibt. Durch kohlensaures Ammoniak und doppeltkohlensaure fixe Alkalien wird aus der Auflösung Hydrat gefällt. Feuchtes Antimonoxyd, zu der Hydratauflösung gesetzt, bewirkt sogleich eine Zersetzung; es entsteht die gelbe Verbindung von Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon (Crocus), und die Flüssigkeit enthält keine Antimonverbindung mehr. Bringt man zu Kalilauge mehr Schwefelantimonhydrat, als sie in der Kälte auflösen kann, so nimmt der Überschuß eine rothe Farbe an; wird dieser mit der Flüssigkeit erhitzt, so treten nun alle Erscheinungen ein, welche Ätzkali mit gepulvertem Schwefelantimon darbietet. Findet die Behandlung des gewöhnlichen Schwefelantimons mit Ätzlauge in der Wärme statt, so löst das entstehende Schwefelkalium mehr Schwefelantimon auf, als es in der Kälte aufgelöst enthalten kann;

der Überschuß fällt dann beim Erkalten mit etwas Schwefelkalium verbunden heraus, welches letztere sich durch Auswaschen mit Wasser nicht daraus entfernen läßt. Derselbe Niederschlag entsteht auch, wenn der kalt bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Ätzlauge oder derjenigen heißen Auflösung desselben, welche Ätzkali im Überschusse enthält, doppelt kohlensaure Alkalien zugesetzt werden. Der nach Dossies (Geöffnetes Laboratorium Altenb. 1783) Vorschrift auf diese Weise bereitete Kermes, daß man die aus 4 Th. kohlens. Kali, 24 Th. Wasser und der erforderlichen Menge gebrannten Kalk bereitete Ätzlauge mit 2 oder besser 4 Theilen fein gepulvertem Schwefelantimon ½ Stunde lang kocht, die Auflösung kochendheiß filtrirt und erkalten läßt, wo sich der Kermes ausscheidet, ist demnach nicht mit dem gewöhnlichen oxydhaltigen übereinstimmend, indem er Schwefelkalium beigemischt enthält.

Der officinelle Kermes ist von braunrother Farbe und stellt im zerriebenen Zustande ein sammtartig feines, leichtes, völlig geschmack- und geruchloses Pulver dar. In kaltem Wasser ist der Kermes unauflöslich; durch kochendes Wasser erleidet er bei Zutritt der Luft eine partielle Zersetzung, und wenn er mit vielem Wasser bei Abschluß der Luft lange gekocht wird, so zersetzt er sich völlig in gasförmigen Schwefelwasserstoff und in Antimonoxyd, welches letztere im Wasser gelöst bleibt. Der frisch bereitete Kermes darf daher nur mit kaltem oder höchstens lauwarmem Wasser ausgewaschen werden. Bei abgehaltener Luft erhitzt, wird er zu gewöhnlichem schwarzem oxydhaltigem Schwefelantimon, wobei sich nur wenig Wasser entwickelt. In einem glühenden Löffel über Kohlen erhitzt, desgleichen vor dem Löthrohr, verflüchtigt er sich vollkommen, ohne eine blaue Schwefelflamme zu geben. In Ätzlauge löst er sich nur unter theilweiser Zersetzung auf, einen Antheil Crocus als ein gelbbraunes Pulver hinterlassend. Salzsäure löst den Kermes in der Wärme vollständig auf unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ohne daß sich Schwefel in Substanz abscheidet. Bei der Digestion mit Weinstein und Wasser liefert der Kermes Brechweinstein. Nach Liebig besteht der Kermes aus 77,659 Schwefelantimon und 22,341 Antimonoxyd. Hat derselbe ein schmutzig graubraunrothes Ansehen, so ist er beim Filtriren zufällig mit ungelösten Spießglanzpulvertheilchen verunreinigt worden. Fühlt er sich körnig oder sandig an und verflüchtigt er sich nicht vollkommen im Feuer, so ist er mit salzigen oder absichtlich zugesetzten andern Stoffen verunreinigt. Ist der Kermes nicht gehörig auswaschen worden, so entbindet sich daraus beim Übergießen mit verdünnter Essigsäure Schwefelwasserstoffgas und beim Zusammenreiben desselben mit Salmiak Ammoniak. Die den Kermes verunreinigenden salzigen Theile lösen sich beim Digeriren des Kermes mit Wasser auf, und ertheilen diesem einen salzigen Geschmack und die Eigenschaft, von den Reagenzien verändert zu werden. Die Prüfungen auf Arsenik sind, wie bei Regulus antimonii angegeben worden, anzustellen.

Die Verbindung des Schwefelkaliums mit Schwefelantimon ist unter dem Namen Spießglanzleber (Hepar antimonii) officinell. Sie wird durchs Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlens.

Kali dargestellt. Da sie leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muß sie gleich noch heiß zerstoßen und in gut verwahrten Gefäßen aufgehoben werden. Sie muß nach der oben gegebenen Erklärung des Vorgangs beim Zusammenschmelzen des Schwefelantimons mit Alkalien auch Antimonoxydkali enthalten, weshalb sie auch mit Wasser ausgekocht Crocus hinterläßt. Es wird aber auch unter dem Namen Spießglanzleber diejenige Verbindung verstanden, die beim Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon entsteht. Diese Spießglanzleber unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß sie an der Luft trocken bleibt, weniger Schwefelkalium, dagegen aber auch schwefelsaures Kali enthält. (S. Crocus metallorum).

Ein anderes Präparat, welches aus Schwefelantimon mit wenig Antimonoxydkali verbunden besteht, ist der sogenannte medizinische Spießglanzkönig (Regulus antimonii medicinalis). Es werden zu dessen Darstellung 5 Theile fein zerriebenes Schwefelantimon mit 1 Theil kohlensaurem Kali in einem bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse dann zerstoßen und so lange mit dest. Wasser ausgewaschen, bis dieses ganz unschmackhaft abläuft. Das getrocknete Präparat ist ein Pulver von dunkelbraunrother Farbe, das sich von dem Crocus durch seinen größern Gehalt an Schwefelantimon unterscheidet.

Die 2te Schweflungsstufe des Antimons ist nicht officinell; sie entsteht, wenn durch die Auflösung der antimonigen Säure in Salzsäure Schwefelwasserstoff geleitet wird. Diese Verbindung bildet ein dem Goldschwefel ähnliches pomeranzengelbes Pulver, das beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefel zu grauem Schwefelantimon wird.

Die 3te Schweflungsstufe des Antimons bildet ein officinelles Präparat, das den Namen Sulphur antimonii auratum, Stibium sulphuratum aurantiacum (Goldschwefel) erhalten hat. Der Goldschwefel entsteht, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch in Wasser vertheilte Antimons. strömen läßt, oder wenn die höhern Schweflungsstufen der Alkalimetalle sich mit dem ersten Schwefelantimon verbinden, und indem sie ihren überschüssigen Schwefel an dieses übertragen, letzteres auf die 3te Schweflungsstufe erheben. Wenn man 22 Schwefelantimon und 10 Schwefelnatrium, oder ein Gemenge aus 20 wasserleerem Glaubersalz, 22 Schwefelantimon und 6 Kohlenpulver zusammenschmilzt und letztere Mischung so lange im Feuer läßt, bis die Masse nicht mehr schäumt, so erhält man eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelnatrium, welche sich im Wasser löst, aber nicht krystallisirt, und aus dessen Lösung Säuren das Schwefelantimon als Schwefelantimonhydrat unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas fällen. Erhält man das obige Gemenge, nachdem es bereits ruhig fließt, in dem bedeckten Tiegel noch länger in Fluß, so findet dasselbe statt, als wenn das Antimonoxydnatrum oder antimonigsaure Natrum in gleicher Weise behandelt wird. So wie sich nehmlich in letzterem Fall unter Ausscheidung von Metall basisch antimonsaures Natrum bildet, so entsteht nun in obigem Fall unter Ausscheidung von Metall eine Verbindung der höhern Schweflungsstufe des Antimons mit Schwefelnatrium. Die Masse löst

sich mit Zurücklassung des Metalls in Wasser auf, aus der Auflösung krystallisirt dann jene Verbindung in farblosen oder nur schwachgelblich gefärbten Krystallen als ein Schwefelsalz heraus, das aus dem dritten Schwefelantimon und dem ersten Schwefelnatrium besteht, und den Namen antimonschwefliges Schwefelnatrium oder schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, Schlippisches Schwefelsalz führt. Das Schwefelantimon vertritt in diesem Salze die Stelle einer Säure. Die Mutterlauge, aus welcher das Salz krystallisirte, enthält Schwefelnatrium aufgelöst. Läßt man das obige Gemenge nicht länger schmelzen, als bis die Masse ruhig fließt, gießt dann aus, pulvert und digerirt in einem verschlossenen Gefäße noch mit so viel Schwefel, als erforderlich ist, um das angewandte Schwefelantimon in höchstes Schwefelantimon zu verwandeln, also auf 22 schwarzes Schwefelantimon 4 Schwefel, so erhält man sogleich ohne Verlust an Metall oder Schwefelantimon eine Flüssigkeit, welche fast nur schwefelantimonsaures Schwefelnatrium aufgelöst enthält. Man filtrirt kalt und dampft zur Krystallisation ab. Sollte sich während des Abdampfens der Flüssigkeit unter Ausscheidung von braunen Kermes trüben, so läßt sich dieß durch Zusatz von etwas Schwefelleberauflösung hindern oder auch dadurch, daß man gleich anfangs anstatt 22 Schwefelnatrium nur 18 bis 20 davon anwendet, die übrigen Verhältnisse aber beibehält. Das Schlippische Schwefelsalz ist in gleichviel Wasser, aber nicht in Alkohol löslich, nimmt beim Kochen mit gepulvertem Antimonmetall davon auf und geht dadurch zur niedrigsten Schwefelungsstufe zurück; beim Erkalten fällt dann ein Theil Schwefelantimon mit Schwefelnatrium verbunden freiwillig nieder, das übrige wird unter Schwefelwasserstoffgasentbindung durch Säuren gefällt. Wird die Auflösung dieses Salzes mit einer Säure versetzt, so schlägt sich die an das Schwefelnatrium gebundene höchste Schweflungsstufe des Antimons als Goldschwefel nieder.

Zur Darstellung des Goldschwefels sind eine Menge Vorschriften vorhanden; aber die vortheilhafteste ist die, ihn durch Zersetzung des eben beschriebenen Schlippischen Salzes zu gewinnen. Zur Bereitung dieses Salzes gibt die Pr. Pharmac. folgende Vorschrift: 6 Unzen trocknes gereinigtes kohlensaures Natrum, 3½ Unze gereinigten Schwefel, 6 Unzen fein zerriebenes selbstbereitetes Schwefelantimon und 6 Drachmen Kohlenpulver werden recht gut gemengt und in einem bedeckten Tiegel bei mäßigem Feuer geschmolzen. Das kohlensaure Natrum verliert beim Schmelzen seine Kohlensäure, wird aber auch zugleich durch die Kohle zu Natrium desoxydirt, damit sich dieses mit dem Schwefel zu Schwefelnatrium verbinden könne. Beim Schmelzen des Gemengs entweicht also kohlensaures Gas, wodurch das Aufschäumen in der schmelzenden Masse bewirkt wird. Durch den Schmelzungsproceß hat sich nun Schwefelnatrium gebildet, welches sich auf der dritten Schweflungsstufe befindet. Es tritt aber sogleich bei seinem Entstehen 2 At. Schwefel an das erste Schwefelantimon ab und vereinigt sich als erstes Schwefelnatrium mit dem jetzt gebildeten 3ten Schwefelantimon zu einem auflöslichen Salz, in welchem letzteres die Rolle einer Säure, ersteres, das Schwefelnatrium, die

einer Basis übernommen hat. Die geschmolzene Masse löst man in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers auf und setzt die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite. Die von den Krystallen abgesonderte Lauge kann mit dem ungelösten Rückstand von neuem gekocht, filtrirt und zur Krystallisation befördert werden. Da unter Mitwirkung der Wärme eine größere Menge Schwefelantimon aufgelöst wird, als in die Mischung des Schlippischen Salzes eingeht, so scheidet sich dieser Überschuß beim Erkalten als Schwefelantimonhydrat ab, welche Abscheidung jedoch durch Zusatz von etwas Schwefelleberauflösung verhindert werden kann. Das krystallisirte Salz enthält 20,03 Krystallwasser, und besteht aus 1 Doppelatom des 3ten Schwefelantimons, 2 At. einfach Schwefelnatrium und 8 At. Krystallwasser. Man kann dieses Schwefelsalz auch auf die schon erwähnte Weise durch Reduktion des Glaubersalzes mit Kohle und weitere Behandlung des gebildeten Schwefelnatriums mit Schwefel und Schwefelantimon darstellen. Man schmelze 20 Th. wasserleeres Glaubersalz mit 6 Kohlenpulver bei starkem Glühfeuer, löse die geschmolzene Masse in Wasser auf, koche die Auflösung erst mit 4 Schwefel, füge dann derselben 22 feingepulvertes erstes Schwefelantimon zu und setze das Kochen mit diesem ½ Stunde lang fort. Die nachher filtrirte Flüssigkeit wird in Krystalle gebracht. Das krystallisirte Salz ist, selbst aus einem arsenithaltigen Schwefelantimon bereitet, frei von Arsenik, der als Schwefelarsenik in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um nun den Goldschwefel aus diesem krystallisirten Schwefelsalz isolirt darzustellen, wird es in der 10 bis 20fachen Gewichtsmenge destill. Wassers aufgelöst, die Auflösung filtrirt und in einem geräumigen Gefäße von Glas, Steinzeug oder Holz nach und nach mit sehr verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser) versetzt, so lange als noch ein pomeranzenfarbener Niederschlag gebildet wird, und sich Schwefelwasserstoffgas brausend entwickelt. Nach geendigter Fällung lasse man zur Absonderung des Goldschwefels das Ganze 12 Stunden ruhig stehen, gieße dann die überstehende Flüssigkeit ab und süße den Niederschlag zu wiederholten Malen mit großen Quantitäten gemeinen Wassers so lange aus, bis die letzte ablaufende Flüssigkeit nicht bemerklich mehr schweflig riecht oder salzig schmeckt. Der so von allen salzigen Th. befreite Niederschlag wird auf ein dichtes linnenes Tuch gelegt, und nachdem das Flüssige abgetropft ist, auf Fließpapier an einem mäßig warmen schattigen Ort getrocknet. Nach völligem Austrocknen wird er in einer Reibschale zu Pulver zerrieben und dann in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Damit aber das Präparat recht locker ausfalle, muß die hell filtrirte Auflösung des Schwefelsalzes hinlänglich mit Wasser verdünnt, und das Auswaschen nicht mit kochendem Wasser vorgenommen werden. Die Niederschlagung selbst ist an einem freien, dem Luftzug ausgesetzten Ort vorzunehmen, auch die verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen zuzugießen, damit das entweichende Schwefelwasserstoffgas nicht zu sehr den Arbeiter belästige, oder, wenn es in zu großer Menge auf einmal entwickelt wird, nicht ein Übersteigen der Flüssigkeit herbeiführe; auch ist bei der Fällung ein größe-

rer Zusatz von Schwefelsäure, als zur Abscheidung des Präcipitats erforderlich ist, zu vermeiden, weil sonst derselbe nicht so fein ausfällt. Die über dem Präcipitat stehende Flüssigkeit enthält Glaubersalz und Schwefelwasserstoffgas, welche beide durch mehrmaliges Auswaschen zu entfernen sind. Die Zersetzung des aufgelösten Schwefelsalzes bei Zusatz der Schwefelsäure erfolgt durch die disponirende Verwandtschaft derselben zu dem Natrum, wodurch ein Theil Wasser in seine Bestandtheile zerfällt, so daß durch den Sauerstoff desselben das Natrummetall in dem Schwefelnatrium zu Natrium oxydirt wird und sich mit der Schwefels. zu auflöslichem schwefels. Natrum verbindet, wogegen der Wasserstoff aus dem Wasser den Schwefel von dem Schwefelnatrium aufnimmt und als Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht. Das dadurch außer Verbindung gesetzte 3fache Schwefelantimon scheidet sich, da es in Wasser unauflöslich ist, ab und fällt als Goldschwefel nieder.

Pfaff stellt das antimonschweflige Schwefelnatrium auf die Weise dar, daß er ein Gemenge aus 4 Unzen trocknem Glaubersalz, 2 Unzen Schwefelantimon und 1 Unze Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel in glühenden gleichförmigen Fluß bringt, die geschmolzene Masse in 8 Theilen kochendem dest. Wasser auflöst, die Auflösung 24 Stunden ruhig stehen läßt, sie dann von den ausgeschiedenen Unreinigkeiten hell abgießt, den trüben Rest aber filtrirt und durchs Abdampfen und Ausstellen in die Kälte zur Krystallisation befördert. Das erhaltene Salz wird dann durch nochmaliges Auflösen in seinem doppelten Gewicht kochenden Wassers und Umkrystallisiren gereiniget. Zur Darstellung des Goldschwefels aus dieser Verbindung wird aber die Auflösung nicht krystallisirt, sondern, nachdem sie sich durch Ruhe gehörig geklärt hat, mit ½ Unze gereinigtem Schwefel unter beständigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers ½ Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und nach geschehener Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser durch verdünnte Schwefels. gefällt. Zwischen der Auflösung des krystallisirten antimonschwefligen Schwefelnatriums und einer Auflösung der durch Schmelzen von Glaubersalz, Kohle und Schwefelantimon bereiteten Masse findet der Unterschied statt, daß letztere nach Duflos einen Antheil Ätznatrum enthält, daher noch Schwefel auflöst und nun gleich der Auflösung des krystallisirten Salzes beim Niederschlagen reinen Goldschwefel liefert.

Den Goldschwefel bereitete zuerst Bas. Valentinus durch Auskochen des Schwefelantimons mit einer scharfen Buchenaschenlauge und Fällen der filtrirten Lauge mit Essigsäure. Später lehrte Glauber den Spießglanzschwefel aus der klar geseihten Auflösung der Schlacken des einfachen Spießglanzkönigs oder der Spießglanzleber durch zugesetzte Essigsäure niederzuschlagen. Tröpfelte man nur so lange Säure in die genannte Auflösung, als ein brauner Niederschlag entstand, so hieß dieser Spießglanzschwefel vom ersten Niederschlag; setzte man nun von neuem Säure hinzu, bis zur Entstehung eines orangefarbenen Niederschlags und sonderte diesen hellbraunen Präcipitat durch ein Filter von der Flüssigkeit, so war dieser der Niederschlag von der zweiten Fällung. Wenn nun jetzt abermals und so lange, bis

alles Fällbare gefällt worden, Säure hinzugegeben wurde, so fiel erst der eigentliche goldfarbene Spießglanzschwefel nieder, der als Spießglanzschwefel vom dritten Niederschlag (Sulphur antimonii tertiae praecipitationis) vorzugsweise als Arzneimittel Anwendung fand. Da die ersteren dunkleren Niederschläge sich von dem letzteren helleren dadurch unterscheiden, daß sie mehr Spießglanz enthalten, letzterer dagegen mehr Schwefel hat, so kann man durch einen Zusatz von Schwefel, den man in der Lauge auflöst, das verlangte Präparat gleich durch eine einzige Präcipitation daraus darstellen. Man darf zu diesem Zweck nur ein Gemenge von 1 Schwefelantimon, 2 Schwefel und 4 kohlensaures Kali in einem Tiegel zusammenschmelzen, die geschmolzene und gepulverte Masse in 10—12 siedendem Wasser auflösen und nach dem Klarseihen mit verdünnter Schwefelsäure den Goldschwefel ausfällen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich der oxydhaltige officinelle Kermes abgeschieden hat, enthält Goldschwefel in Schwefelalkalimetall aufgelöst; aus derselben kann daher durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, welche das Schwefelalkalimetall zersetzt, der Goldschwefel gefällt werden.

Von den vielen in ältern und neuern Zeiten vorgeschlagenen Methoden, dieses Präparat zu erhalten, sind noch folgende zu erwähnen: 1.) Berzelius schreibt vor, 4 Th. kohlensaures Kali, 3 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufzulösen, und die filtrirte Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure niederzuschlagen. 2.) Man bereite sich auf die bei Kali causticum angeführte Art eine reine concentrirte Ätzlauge, bringe sie in einem eisernen Kessel oder dergleichen Topf zum Sieden und setze hierauf von einem vorher gemachten Gemenge aus gleichen Theilen fein zerriebenen Schwefelantimons und gereinigten Schwefel löffelweise unter beständigem gelindem Kochen und Umrühren mit einem eisernen Spatel hinzu, so lange bis eine neu hineingetragene Portion des Gemenges nach einigen Minuten Aufwallen und Umrühren ungelöst liegen bleibt. Die heiße Lauge wird nun mit so viel Wasser, als sie beträgt, verdünnt und 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen, damit die fremdartigen Stoffe sich ausscheiden können, dann von dem entstandenen Bodensatz hell abgegossen, der trübe Antheil aber filtrirt und nun auf die schon angegebene Weise durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure der Goldschwefel präcipitirt. 3.) Tromsdorf und Buchholz empfehlen ein Gemenge von 8 Th. gepulvertem schwefelsaurem Kali, 3 Th. Schwefelantimon und 1½ Th. Kohlenpulver im Glühfeuer zu Schwefelantimonkalium zu reduziren, dieses in Wasser aufzulösen, die Auflösung noch mit 1 Schwefel zu kochen, dann zu filtriren und zu präcipitiren. 4.) Nach Geiger werden 24 Theile doppelt schwefelsaures Kali (Rückstand der Salpetersäure), 12 Th. Schwefelantimon und 4½ Th. Kohle genau gemengt, in einem Tiegel bei gelinder Hitze in Fluß gebracht, und unter fleißigem Rühren so lange geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und filtrirt, durch Barytwasser nicht mehr oder nur noch schwach getrübt wird. Die geschmolzene Masse

wird nun in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit 1 ½ Theilen Schwefel gekocht, bis eine Probe beim Filtriren völlig klar, nur hellgelb gefärbt durchläuft, worauf man aus dem Filtrat auf die mehr erwähnte Weise den Goldschwefel präcipitirt.

Beim Zusammenschmelzen des kohlensauren Kali, Schwefelantimons und Schwefel, desgleichen beim Auflösen des Schwefelantimons und Schwefel in den vorgeschriebenen Verhältnissen in Ätzkalilauge entsteht antimonigschwefliges Schwefelkalium, in welcher Verbindung das Schwefelantimon auf der 3ten Schweflungsstufe enthalten ist. Aus der Auflösung desselben schlägt nun die zugesetzte Säure, indem sie das Schwefelkalium in schwefels. Kali und Schwefelwasserstoff zersetzt, den darin aufgelösten Goldschwefel nieder. Wird einfach- oder doppelt-schwefelsaures Kali mit Schwefelantimon und Kohle der Glühhitze ausgesetzt, so reduzirt der Kohlenstoff das schwefelsaure Salz zu Schwefelkalium, das mit dem Schwefelantimon sich zu einem Schwefelsalz vereinigt, während die Kohlensäure schäumend aus der geschmolzenen Masse entweicht. Das Redukt, mit einfach schwefels. Kali dargestellt, enthält Schwefelkalium mit erstem Schwefelantimon verbunden; jenes mit doppelt schwefels. Kali bereitete die 2te Schweflungsstufe des Antimons. Die Auflösungen beider Verbindungen müssen daher noch mit Schwefel gekocht werden, um das Schwefelnatrium auf die höchste Schweflungsstufe zu bringen. Da aber das antimonschweflige Schwefelkalium wegen seiner Zerfließlichkeit sich nur schwer krystallisiren läßt, und die Auflösungen jener geschmolzenen Massen außer dem antimonschwefligen Schwefelkalium auch Kermes, Schwefelkalium auf einer höhern Schweflungsstufe und, wenn das rohe Schwefelantimon arsenikhaltig war, auch Schwefelarsenik enthalten können, so ist der nach den unter 1—4 beschriebenen Verfahrungsarten dargestellte Goldschwefel nie von gleicher Beschaffenheit, auch sehr oft mit freiem Schwefel, Kermes oder selbst Schwefelarsenik verunreinigt.

Der Goldschwefel, ein feines, leichtes, lockeres Pulver von feuriger Orangefarbe darstellend, ist geruch- und geschmacklos, unauflöslich in kaltem Wasser und Alkohol. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, verwandelt er sich, Schwefel ausgebend, in erstes Schwefelantimon; im Glühfeuer dagegen verflüchtigt er sich völlig, und auf dem freien Feuer verbrennt er, Antimonoxyd zurücklassend, mit blauer Schwefelflamme. Ätzlauge löst ihn vollständig auf, indem unter gegenseitiger Zersetzung und Austausch der Bestandtheile eines Theils Kalis und eines Antheils Goldschwefel Schwefelkalium und auflösliches antimonsaures Kali entstehen, der übrige Goldschwefel aber von dem entstandenen Schwefelkalium aufgelöst wird. Säuren fällen aus dieser Auflösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Goldschwefel.

Wenn aber der Goldschwefel längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, so ist er nicht mehr, ohne Rückstand zu hinterlassen, in Ätzlauge löslich, indem sich dann etwas Antimonoxyd darin gebildet und etwas Schwefel ausgeschieden hat. Dieser Rückstand besitzt eine weiße oder blaßgelbe Farbe, löst sich in Weinstein zu Brechweinstein auf und ist daher Antimonoxyd oder vielmehr

Antimonoxydkali, weil das Oxyd in Berührung mit Ätzlauge sich in unlösliches Antimonoxydkali umändert. Wenn aber die Auflösung des antimonschwefligen Schwefelkaliums vor der Fällung nicht alle fremden Beimengungen abgesetzt hat, so besitzt der Rückstand, den die Ätzlauge hinterläßt, eine schmutziggrüne oder braune Farbe. Der Goldschwefel muß der angeführten Veränderung wegen, die er durch Zutritt der Luft und auch des Lichts erleidet, in gutverschlossenen, undurchsichtigen Gläsern aufbewahrt werden. In 50 Theilen Aetzammoniakflüssigkeit löst sich der Goldschwefel (s. Geigers Magaz. März 1830) vollständig auf; ein braunrother Rückstand zeigt eine Verunreinigung mit Kermes, und ein gelblichweißer eine Beimengung von Schwefel an; letzterer ist dann in Aetzlauge auflöslich, ohne daß Salmiakauflösung darin einen Niederschlag erzeugt, der aber erfolgt, wenn Kermes in Aetzlauge aufgelöst ist. Beim Uebergießen des Goldschwefels mit Salzsäure verändert er seine Farbe anfangs in Grau, wird dann aber unter Mitwirkung von Wärme aufgelöst, wobei Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel erfolgt, indem Chlor und Antimon, Wasserstoff und Schwefel sich verbinden, der übrige Schwefel aber zurückbleibt. Kochendes Terpentinöl nimmt aus dem Goldschwefel, ihn in Kermes verwandelnd, Schwefel auf.

Der gut bereitete Goldschwefel besitzt die angegebenen Eigenschaften; nicht gehörig ausgewaschen, hat er nicht nur selbst einen salzigen Geschmack, sondern theilt diesen auch dem mit ihm digerirten Wasser mit, welches dann durch Trübung oder Fällung mit Chlorbariumlösung seinen Gehalt an schwefels. Alkali zu erkennen gibt. Erdige Theile bleiben bei Verflüchtigung des Goldschwefels zurück. Enthält er Kieselerde, so löst sich diese nicht in Salzsäure auf, sondern bleibt dem sich ausscheidenden Schwefel beigemengt und erscheint dann nach dem Verbrennen des Schwefels als ein weißes unter den Zähnen knirschendes Pulver. Manche Fabrikanten fällen den Goldschwefel mit einer Alaunauflösung, wo er dann Alaunerde enthält. Sie wird dem Goldschwefel durch Digestion mit verdünnter Schwefels. entzogen, aus welcher Auflösung dann bei Zusatz von Kali Alaunkrystalle anschießen. Wird der Goldschwefel aus einer Auflösung des antimonschwefligen Schwefelcalciums, wie einige Vorschriften verlangen, dargestellt, und die Präcipitation statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure vorgenommen, so fällt zugleich mit dem Goldschwefel Gyps nieder; kochendes Wasser löst letztern auf, und aus der Auflösung erhält man auf zugesetztes sauerkleesaures Ammoniak sauerkleesaure Kalkerde als ein weißes in Wasser unlösliches Pulver. Kohlensaure Erden, die der Goldschwefel enthalten könnte, werden beim Übergießen desselben mit Salpetersäure unter Aufbrausen aufgelöst. Prüfung auf metallische Verunreinigungen, besonders auf Arsenik, ist, wie bei Regulus antimon., vorzunehmen.

Am zweckmäßigsten wird der Goldschwefel in Pillen- oder Pulverform verordnet, weniger zweckmäßig ist es, ihn in Mixturen oder Zuckersäften zu geben; letztere, die bald in Gährung gerathen, veranlassen dann durch die gebildete Säure, daß sich mittelst Wasserzersetzung ein brechenerregendes Antimonsalz erzeugt, und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Andere me-

tallische Salze veranlassen ebenfalls eine Zersetzung des Goldschwefels unter Mitwirkung von Feuchtigkeit. Das aus Kalomel, Goldschwefel und Zucker zusammengesetzte Pulvis alterans Plumeri darf nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden, indem es sich allmählig verändert, eine dunkle Farbe annimmt und dann giftige Wirkungen äußert. Es hat sich durch Feuchtigkeit, die es aus der Luft anzieht, jetzt in Antimonchlorür und Schwefelquecksilber zersetzt.

Das dritte Schwefelantimon geht auch mit dem einfachen Schwefelcalcium eine in Wasser auflösliche Verbindung — antimonschwefliges Schwefelcalcium — ein, welche den Hauptbestandtheil eines officinellen Präparats ausmacht, welches den Namen Schwefelspießglanzkalk (Calcaria sulphurato-stibiata, Calx antimonii cum sulphure) erhalten hat. Es wird zu dessen Darstellung ein Gemenge aus 8 Th. präparirten Austerschalen (oder geschlemmte feingepulverte Kreide), 1 Theil gestoßenes Antimonmetall und 2 Th. reiner Schwefel in einem Schmelztiegel fest eingestampft, das Ganze mit einer Lage gepulverter Kreide bedeckt und, wenn die Masse ½ bis 1 Pfund beträgt, ½ Stunde lang einem guten Rothglühfeuer ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Lage Kreide abgenommen, die Masse fein zerrieben und in kleinen gut verstopften gläsernen Gefäßen aufbewahrt. Ein gleiches Präparat entsteht, wenn man 10 Th. Austerschalen, 4 Th. Schwefelantimon und 4—5 Th. Schwefel so lange zusammen glüht, bis eine herausgenommene Probe bräunlich oder gelblichgrau erscheint. Statt der kohlens. Kalkerde kann man auch gebrannten Kalk nehmen, wo dann auf obiges Gemeng 6 Th. hinreichend sind. Bei dem Glühen des obigen Gemengs wird 1 Th. der Kalkerde durch 1 Th. Schwefel zu Kalkerdemetall (Calcium) reducirt, welches sich mit Schwefel zu Schwefelcalcium verbindet, das sich nun mit dem entweder schon vorhandenen oder sich ebenfalls erst aus Antimonmetall und einem andern Theile Schwefel bildenden Schwefelantimon zu einer Doppelverbindung, aus Schwefelcalcium und Schwefelantimon bestehend, vereinigt, während die Kohlens. aber bei Anwendung von kohlensaurer Kalkerde gasförmig verflüchtigt wird. Die durch Übertragung des Sauerstoffs aus der reduzirten Kalkerde an den Schwefel entstandene Schwefelsäure geht mit der unzersetzten Kalkerde in Verbindung, ein anderer Antheil Kalk bleibt aber unverändert dem Ganzen beigemengt. Die Hitze, welcher das Gemenge ausgesetzt wird, muß zwar hinlänglich stark seyn, darf aber die Weißglühhitze nicht erreichen, indem sich sonst der größte Theil des Schwefels verflüchtigen würde. In Wasser löst sich der Schwefelspießglanzkalk nur theilweise auf und hinterläßt mehr oder weniger ein Gemenge aus Crocus, Gyps und Kalk. Die Pr. Ph. von 1799 gab zur Darstellung dieses Präparats eine Vorschrift, zu Folge welcher man 3 Th. Ätzkalk mit 1 Th. Goldschwefel und 24 Th. kochendem destill. Wasser zu einer Masse anrühren und dann bei gelinder Wärme unter beständigem Umrühren zur Trockne bringen sollte. Das auf diese Weise dargestellte Produkt besaß eine gelblichweiße Farbe, löste sich aber ebenfalls nicht völlig in Wasser auf. Nach Döbereiner (Handbuch der pharm. Chemie. S. 415) wird reines antimonschwef-

liges Schwefelcalcium nur dann erhalten, wenn man 1 Theil Schwefelcalcium mit 2 Th. Goldschwefel und 6 bis 8 Th. Wasser einige Minuten lang kocht, dann die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Trockne abdampft. Die zurückbleibende rothbraune Masse ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Nach Duflos (Handbuch der pharm. Prax. S. 454) liefert ein inniges Gemeng von ½ Theil Kermes und 2 Theilen Schwefelcalcium, welches man so lange reibt, bis das Pulver gleichförmig erscheint, und keine braunen Punkte mehr zu unterscheiden sind, in der kürzesten Zeit den Schwefelspießglanzkalk von gleicher Qualität.

Der officinelle Schwefelspießglanzkalk ist ein völlig geruchloses trockenes Pulver, das angefeuchtet nach Schwefelwasserstoffgas riecht und um so mehr Schwefelantimon — Schwefelcalcium enthält, je weniger es bei der Auflösung in Wasser Rückstand hinterläßt. Verdünnte Säuren fällen aus der Auflösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Goldschwefel, und nachher wird durch kohlensaures Kali noch kohlensaurer Kalk daraus niedergeschlagen. Hat das Präparat durch schlechte Aufbewahrung gelitten, so entwickelt es, mit einer Säure übergossen, nur wenig Schwefelwasserstoffgas und löst sich nur in geringer Menge in Wasser auf. Da dieses Mittel größtentheils nur in Abkochung verordnet wird, so läßt sich eine Auflösung desselben auch leicht auf die Art darstellen, daß man 1 Quentchen gutgebrannte Austerschalen mit 18 Granen gepulvertem Schwefelantimon mit 5 Pfund Wasser in einem Porcellantopfe bis auf 4 Pfund einkocht und die filtrirte Abkochung in ganz damit angefüllten Gläsern aufhebt.

Wird das dritte Schwefelantimon in Ätzlauge aufgelöst, die Auflösung mit einer bestimmten Menge medizinischer Seife versetzt und zur Pillenmasseconsistenz abgeraucht, so erhält man die Spießglanzseife (Sapo stibiatus), die noch ziemlich häufig in Gebrauch ist. Die zweckmäßigste Methode, dieses Präparat darzustellen, besteht darin, daß man eine Unze Goldschwefel mit gleicher Menge Ätzkalilauge anrührt, das Gemenge in einer eisernen Pfanne, oder besser in einer Porcellanschale zum Sieden erhitzt, und hierauf allmählig, unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel, so lange Ätzlauge in kleinen Portionen, anfangs zu einer, zuletzt nur zu ½ Drachmen weiß, zusetzt, bis der Goldschwefel völlig aufgelöst ist (s. oben bei Goldschwefel). Die entstandene Auflösung verdünne man mit 3—4 Theilen destill. Wassers, löse nun in der Flüssigkeit 6 Unzen geschabte medizinische Seife durch gehöriges Erwärmen und Umrühren auf, und dampfe hierauf das Gemisch bei gelindem Feuer bis zur Pillenmassenconsistenz ab. Die erhaltene Masse besitzt fast stets eine rothe Farbe, weshalb ihr noch so lange unter Umrühren Ätzlauge zuzusetzen ist, bis die rothe Farbe sich in eine weißgraue verwandelt hat. Die fertige Seife wird dann in einer mit Blase verbundenen Porcellanbüchse aufgehoben.

Wie oben im Artikel Goldschwefel gezeigt wurde, besteht die Auflösung des Goldschwefels in Ätzkalilauge aus dem aus einfachem Schwefelkalium und

dem dritten Schwefelantimon zusammengesetzten Doppelsulphuretum und aus antimons. Kali. Die medizinische Seife, welche in dieses Präparat eingeht, äußert keine chemische Einwirkung darauf; allein während die Mischung abgedampft wird, erleidet das Doppelsulphuretum durch den Einfluß der Luft schon eine theilweise Zersetzung; es scheidet sich Goldschwefel aus, und die Seife erscheint roth, weshalb durch zugesetzte Ätzlauge gegen Ende der Arbeit der Goldschwefel wieder aufzulösen und mit der Masse in gleichförmige Mischung zu bringen ist.

Die ältere Methode, die Spießglanzseife zu bereiten, besteht darin, daß man Spießglanzleber oder die Flüssigkeit, woraus sich der Kermes freiwillig abgeschieden hat, so lange einkocht, bis ein Ey auf der Lauge schwimmt, und sie dann in 2 Theile theilt. Dem einen Theil setzt man nun eben so viel, als er selbst wiegt, Mohnöl oder Mandelöl zu, bringt das Gemenge über Feuer und dampft alles bei gelinder Hitze und unter stetem Umrühren so lange ab, bis das Oel aufs innigste mit Lauge verbunden ist, worauf man dann die andere zurückbehaltene Hälfte der Spießglanzleberauflösung hinzusetzt und nun Alles zur steifen Seifenconsistenz verdunstet. Nach Klaproth wird 1 Theil Schwefel und 1½ Th. gepulvertes Schwefelantimon mit so viel Aetzlauge gekocht, daß eine vollkommene Auflösung erfolgt, dann 4 Unzen Mandelöl hinzugesetzt, und das Ganze unter beständigem Rühren so lange im Kochen erhalten, bis sich die Seife gebildet, und das Ganze die gehörige Consistenz erhalten hat.

Die Spießglanzseife ist eine weißgraue Masse von Pillenmasse-Consistenz, besitzt einen seifenartigen, schwefligen, scharf alkalischen Geschmack und löst sich in Wasser und Alkohol vollkommen auf. Aus der Auflösung sondern verdünnte Säuren Goldschwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus, und die aus der Seife gleichzeitig ausgeschiedenen Fettsäuren erscheinen schwimmend auf der Flüssigkeit. Ist bei ihrer Aufbewahrung der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgeschlossen, so wird das Schwefelkalium und zugleich das 3te Schwefelantimon durch den Sauerstoff der Luft gänzlich zerlegt, Kali und Antimonoxyd werden gebildet, und Schwefel ausgeschieden. Die Auflösung einer solchen veränderten Seife enthält jetzt keine Antimonkaliumschwefelverbindung mehr, entwickelt daher bei Zusatz einer Säure auch kein Schwefelwasserstoffgas, sondern läßt blos etwas Antimonsäure und Antimonoxyd fallen. Die Spießglanzseife darf deshalb nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden. Noch ist darauf zu sehen, daß ihr nicht zu viel freies Ätzkali beigemischt sey, welches sich durch den sehr kaustischen Geschmack der Seife zu erkennen gibt. Eine Spießglanzseife, die mehr Härte und Festigkeit besitzt, als die nach dem angeführten Verfahren gewonnene, auch an der Luft nicht schmierig wird und sich überhaupt mit der Zeit nur wenig verändert, läßt sich nach Westrumbs Angabe (Handb. der Apothekerkunst. 3 Th. S. 343) folgendermassen darstellen: 9 Unzen getrocknetes kohlensaures Natrum, 3 Unzen rohes Schwefelantimon und 1 Unze Schwefel vermische man genau mit einander und bringe das Gemenge in einem mit einem Teige aus weißem

Bolus bedeckten Tiegel in glühenden Fluß, in welchem es 1 Stunde lang zu erhalten ist, und löse hierauf die geschmolzene Masse nach dem Erkalten in 8 Unzen dest. Wassers auf. Jetzt bringe man die Hälfte dieser vorher filtrirten Auflösung in einer Porcellanschale zum Sieden, setze derselben 6 Unzen ganz fein geschabte medizinische Seife zu und erhalte das Ganze unter beständigem Umrühren so lange in gelinder Wärme, bis es eine ganz gleichförmige Masse ausmacht. Man gießt die Seife in papierne Formen und schneidet sie dann in Stücke.

Die Auflösung der Spießglanzseife in verdünntem Alkohol ist ebenfalls officinell und bekannt unter dem Namen flüssige Spießglanzseife (Liquor saponis stibiati, Sulphur auratum ant. liquidum, Tinctura antimonii Jacobi). Sie wird am besten auf die Weise dargestellt, daß man 1 Unze Goldschwefel in der erforderlichen Menge Ätzlauge auflöst, diese Auflösung dann mit 3 Unzen geschabter medizinischer Seife, 6 Unzen höchst rectifizirtem Alkohol und 6 Unzen destill. Wasser in Berührung setzt und das Ganze bei gelinder Wärme unter öfterm Umschütteln digerirt. Die Flüßigkeit wird dann durch weißes Fließpapier geseiht und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Dieses Präparat besitzt eine braungelbe Farbe, ein sp. G. = 1,100 = 1,110 und läßt auf zugegossene Schwefelsäure mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Goldschwefel nebst antimonsaurem Kali ausfällen. Es darf nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden, da es bei Zutritt der Luft eine Zersetzung erfährt und dann auf Zusatz von Säuren kein Schwefelwasserstoffgas sich mehr daraus entwickelt. Der Liquor saponis stibiat. läßt sich auch auf die Weise darstellen, daß man 8 Theile ganz frisch bereitete Spießglanzseife in 12 Th. Tinct. kalina und eben so viel dest. W. auflöst, die Auflösung filtrirt und aufbewahrt.

Werden mit der conc. Auflösung der Spießglanzleber statt der Seife Harze oder Gummiharze auf gleiche vorhin gezeigte Weise in Verbindung gebracht, so entstehen daraus die sogenannten Kämpfischen Seifen (Sapones Kaempfii), von denen die mit Guajacharz dargestellte noch an manchen Orten in Gebrauch ist. Man schmelze 2⅔ Th. ätzendes Natrum und 1 Th. Goldschwefel in einem bedeckten Tiegel zusammen, löse die geschmolzene Masse in 16 Th. Wassers auf, filtrire die Auflösung, bringe sie wieder ins Sieden und trage nun unter beständigem Rühren so lange pulverisirtes Guajacharz hinzu, als noch etwas aufgelöst wird. Dann ist die Auflösung nach nochmaligem Durchseihen bei gelinder Wärme und unter stetem Rühren bis zur Dicke eines Extrakts abzudampfen, und die erhaltene Seife als Kämpfs Guajacseife (Sapo guajacina Kaempfii) aufzubewahren. Auch diese Seife darf wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit gleich den andern Spießglanzseifen nur in kleinen Quantitäten vorräthig gehalten und, gegen den Zutritt der Luft geschützt, aufbewahrt werden.

Unter dem Namen Spießglanztinkturen versteht man gewisse, mit Alkohol bereitete Auflösungen, welche theils bloßes kaustisches Kali mit wenig Antimonoxydkali, theils kaustisches Kali mit etwas Spießglanzleber, theils

aber auch bloße Spießglanzseife aufgelöst enthalten. Diese Präparate sind jedoch bis auf einige wenige fast ganz außer Gebrauch gekommen, und einige derselben enthalten auch nicht die geringste Spur von aufgelöstem Spießglanz, wie z. B. die sogenannte Thedens Spießglanztinktur, die im Grunde nichts Anderes ist, als eine Auflösung des brandig gewordenen essigsauren Kali in verdünntem Alkohol. Die Tinctura antimonii acris, für welche die neuern Pharmacop. den Namen Tinctura kalina gegeben haben, ist eine Auflösung des Ätzkali in Alkohol und verdankt ihre braune Farbe einer durch die Einwirkung des Ätzkali auf den Alkohol gebildeten harzigen Substanz, enthält jedoch auch, wie neuerdings Klauer (Ann. d. Ph. XIV. 267) gezeigt hat, und schon früher behauptet wurde, in einer Drachme ¼ Gran Antimonoxyd als Antimonoxydkali. Über die Darstellung der Tinct. antim. acr. wird bei Tinctur. kali. unter dem Artikel Kali caust. das nähere erörtert werden.

Die Spießglanzweine entstehen, wenn fein gepulvertes Spießglanzglas mit Wein digerirt, oder, was zweckmäßiger ist, wenn eine bestimmte Menge Brechweinstein in Wein aufgelöst wird. Nach der ersten Weise setzt man 2 Loth fein zerriebenes Spießglanzglas mit 48 Unzen Malagawein unter öfterm Umschütteln 10—12 Tage an einem mäßig warmen Ort in Digestion, filtrirt dann die Flüssigkeit von dem Rückstande ab und bewahrt sie unter dem Namen Vinum antimoniatum, sive emeticum Huxhami auf. Der Rückstand kann zu derselben Arbeit so lange dienen, bis er auf einen geringen kermesartigen Rückstand aufgelöst worden. Wird auf gleiche Weise statt des Spießglanzglases Spießglanzsafran mit Franzwein in Digestion gestellt, so erhält man Rulands Brechwein (Vinum emeticum Rulandi, Aqua benedicta Rul.) Diese Spießglanzweine sind nichts Anders, als Auflösungen des Antimonoxyds in der Säure des Weins, und es ist leicht einzusehen, daß ihr Gehalt an Antimonsalz nicht immer derselbe seyn kann, daher sie eben zu den unsichern Medikamenten gehören. Sie sind daher jetzt fast ganz außer Gebrauch gekommen, und an ihrer Stelle eine Auflösung von 24 Gran Brechweinstein in 12 Unzen Malagawein, die den Namen Vinum stibiatum führt, gesetzt worden.

Die Verbindung des Antimonoxyds mit Weinstein zu Brechweinstein ist bereits oben bei den Salzen der Weinsteinsäure beschrieben worden, so wie diejenigen Verbindungen, welche das Chlor mit dem Antimon eingeht, unter dem Artikel Chlor eine Stelle finden werden.

Aqua. Wasser.

Das Wasser ist in erstaunend großer Menge über die Erde verbreitet, so daß es bei weitem den größten Theil der Oberfläche unserer Erde als Meer einnimmt; es kommt ferner sehr häufig als Quell-, Fluß- und Regenwasser vor, ist als Dampf in der Luft verbreitet; in fester Form befindet es sich (als Eis) in vielen trocknen Säuren, Basen und Salzen, so wie auch die meisten organischen Stoffe Wasser enthalten. Das Wasser bildet sich aus

Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, wenn 2 Theile des ersteren, gegen 1 Theil des letzteren, dem Volumen nach, sich unter Einfluß von Licht und Wärme, oder Electricität, mit einander verbinden. Die Verbindung beider Gasarten zu Wasser erfolgt auch durch rasche Compression, so wie durch Platinschwamm; läßt man einen Strom Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft auf Platinschwamm streichen, so kommt dieser schnell ins Glühen, das Gas entzündet sich und tritt mit dem Sauerstoff in Vereinigung zu Wasser. Das in der Natur vorkommende Wasser wird fast nie rein angetroffen; denn da es ein Auflösungsmittel so vieler Substanzen ist, so enthält es Luftarten, Salze, Erden, organische Stoffe ꝛc. mehr oder weniger in sich aufgelöst. Um es zu chemischen und zu mehreren pharmaceutischen Arbeiten geschickt zu machen, muß es gereinigt werden, welches durch Destillation aus einer gewöhnlichen Destillirblase mit zinnernem Helm bewerkstelligt wird. Man füllt die Destillirblase so weit mit Regenwasser an, welches an und für sich schon reiner ist, als gewöhnliches Wasser (oder in Ermanglung dessen, Fluß- oder Brunnenwasser, welches man vorher erst zur Verjagung der Kohlensäure hat aufkochen lassen), daß ½ ihres Raumes leer bleibt, setzt den Helm auf die Blase, verbindet diesen mit dem Kühlapparat, bringt dann die Destillation in Gang und sammelt das aus der Kühlröhre abfließende (destillirte) Wasser auf. Die ersten Antheile des übergehenden Wassers, etwa $\frac{1}{12}$, sind wegzuschütten, und das nun folgende Wasser, das sich jetzt mit dem Bleiessig ohne Trübung mischen lassen muß (widrigenfalls es so lange zu beseitigen ist, bis die Trübung damit aufhört), zum Gebrauch aufzuheben. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis ungefähr ¾ der ganzen Wassermenge destillirt sind. Das auf diese Art gereinigte Wasser heißt destillirtes Wasser (Aqua destillata). Es ist zweckmäßig, wenn man Brunnenwasser zur Destillation anwendet, etwas Pottasche mit in die Blase zu schütten; denn da dieses Wasser fast immer etwas salzsaure Talkerde enthält, die ihre Säure leicht fahren läßt, so wird ohne diesen Zusatz das Wasser stets säurehaltig. Entfernt man nicht durch Aufkochen die Kohlensäure aus dem Wasser vor der Destillation, so dauert es lange, ehe das übergehende Wasser frei davon ist, auch wird leicht durch dieselbe etwas Kalkerde mit übergerissen. Ist das zur Destillation bestimmte Wasser mit schleimigen oder extractartigen Theilen verunreinigt, so nimmt das destillirte Wasser einen brandigen Geruch an, wird auch, einige Zeit aufbewahrt, leicht sauer. Dieß läßt sich verhüten, wenn man vor der Destillation auf 10 Maß Wasser 1 Pfund wohl ausgeglühtes Kohlenpulver zusetzt. Diese Kohlen können mehreremale gebraucht werden, wenn man sie nach jedesmaligem Gebrauch wieder durchglüht, und dann an einem trocknen Ort aufbewahrt. Eine Destillirblase mit kupfernem Helm und dergleichen Kühlröhre ist zur Bereitung des destillirten Wassers unbrauchbar, weil dadurch leicht eine Verunreinigung des destill. Wassers mit etwas Kupfersalz herbeigeführt werden kann. Ist nehmlich in der Kühlröhre etwas von Alkohol zurückgeblieben, wenn vorher Branntwein aus der Blase abgezogen wurde, so wird sich derselbe bei Zutritt der Luft säuern, es entsteht Essigsäure, und durch

die auflösende Wirkung derselben auf das Kupfer essigsaures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden W. aufgelöst wird und dieses nun kupferhaltig macht. Aus gläsernen Gefäßen das Wasser zu destilliren, ist nicht rathsam, weil das heiße Wasser und die Wasserdämpfe aus dem Glase etwas Alkali aufnehmen. Das destillirte Wasser muß in Gefäßen, die vorher damit ausgespühlt worden sind, aufbewahrt werden, auch ist ihnen ein möglichst kühler Standort zu geben. Ein gutes destill. Wasser muß völlig klar und geschmacklos seyn, auch gegen alle Reagentien sich indifferent verhalten; daher weder von Silbersalpeter oder Barytsalzen eine Trübung erleiden.

Das reine Wasser ist farblos, nimmt aber in großen Massen eine schwach blauliche Farbe an, es hat weder Geruch noch Geschmack, ist unentzündlich und beinahe 800mal schwerer als atmosphärische Luft. Es läßt sich nur wenig zusammendrücken, entwickelt aber, wenn ein heftiger Stoß rasch darauf wirkt, ein lebhaftes Licht. Bei 0° oder vielmehr bei —1° gefriert das Wasser zu Eis, daher heißt dieser Wärmegrad der Eispunkt oder Gefrierpunkt des Wassers. Das Eis bildet eine mehr oder weniger regelmäßig krystallisirte, feste, durchsichtige, spröde Masse von 0,92 sp. G., nimmt daher einen größern Raum ein, als das Wasser im flüssigen Zustande, weshalb es auch auf diesem schwimmt. Die bei dem Festwerden des Wassers sich entbindende Wärme macht, daß im Anfange des Gefrierens einer Wassermasse nur einzelne Krystalle entstehen, zwischen denen das übrige Wasser fest bleibt; bei fortwährender Kälte gefriert dann auch das übrige Wasser, und die entstehenden Eiskrystalle vereinigen sich zu einer zusammenhängenden Masse. Die im Wasser enthaltene Kohlensäure oder atmosphärische Luft entbindet sich daraus während des Gefrierens; daher die Luftblasen, welche im Eise zerstreut angetroffen werden; da jedoch sich auch im Eise des gut ausgekochten Wassers dergleichen Luftblasen finden, so scheint es, daß ein Theil Wasser beim Gefrieren sich selbst in Luft verwandelt. Im luftleeren Raum und vor aller Bewegung geschützt, kann sich das Wasser, ohne zu gestehen, bis auf —5° ja —8° abkühlen, gefriert dann aber beim Bewegen sogleich, wobei das Thermometer, da jetzt diejenige Wärme frei wird, die es, um flüssig zu seyn, enthält, bis auf 0 steigt. Das Eis kehrt, über 0 erwärmt in den flüssigen Zustand zurück, behält aber so lange, bis es ganz geschmolzen ist, die Temperatur des Eispunktes bei. Um 1 Pfund Eis von 0 C. zu schmelzen und in Wasser von 0 verwandeln, ist eine Quantität Wärme erforderlich, welche 1 Pfund Wasser von 0 braucht, um zu der Temperatur von 75° C. zu gelangen. So wie das Wasser durch Entziehung von gebundener Wärme zu Eis wird, so wird es auch umgekehrt durch Vermehrung der Wärme flüchtiger. Unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre kann es ohne Veränderung seiner Form nicht über 80° R. erwärmt werden; strömt mehr Wärme in das Wasser, so fängt es an zu sieden, verfliegt nach und nach gänzlich, sich in einen farblosen Dampf verwandelnd, welcher bei 80° R. nahe den 1700fachen Raum des Wassers einnimmt und 3mal mehr gebundene Wärme enthält, als eine ihm gleiche Gewichtsmenge Wassers braucht, um von 0 bis 80° R. er-

hitzt zu werden. Mit 1 Pfund Wasserdampf von 80, lassen sich 3 Pfund eiskaltes Wasser bis zum Sieden erhitzen und dadurch 6 Pfund siedend heißes Wasser erhalten. Durch die beim Kochen des Wassers vom Boden des Gefäßes aufsteigenden Blasen entsteht die wallende Bewegung, die beim Sieden des W. bemerkt wird. Bei einem verstärkten Druck, wie in Papins Digestor, läßt sich die Temper. des Wassers bis auf 112 R. erhöhen; wird nun die Klappe geöffnet, so dringt ein Antheil Wasserdunst heraus, welcher die Temp. von 80 hat, und man findet die Temperatur des W. im Digestor eben so groß, so daß demnach eine große Menge der Wärme der Temperatur verloren ging, um das Wasser in Wasserdunst zu verwandeln. Wird dem Wasserdunst in verschlossenen Behältern noch mehr Wärme zugeführt, als er zu seinem Bestehen nöthig hat, so wächst seine Elasticität im hohen Grade, und hierauf gründet sich der Mechanismus der Dampfmaschinen. Im leeren Raum kocht das Wasser bei jeder Temperatur über 0°, wenn der leere Raum kälter als das Wasser selbst ist, oder durch Entfernung des in ihm enthaltenen Dunstes leer gehalten wird. Auch an der Luft bei niedriger Temperatur wird liquides Wasser, selbst Eis, von der Oberfläche aus zu Dunst. Man nennt dieß das freiwillige Verdunsten oder Verdampfen des Wassers. Das Verdunsten des W. geht schneller in trockner und bewegter, als in feuchter und ruhiger Luft, so wie leichter in flachen und niedrigen, als in engen und hohen Gefäßen von statten. Die Neigung des Wassers zu verdunsten wächst mit der Temperatur; denn die Verdunstung geschieht hier ebenfalls durch Wirkung der Wärme, indem ja das liquide Wasser nicht Dunst werden kann, ohne Wärme zu binden. Allein sie kann auch nicht durch bloße Wirkung der Wärme geschehen, weil die Temperatur niedriger ist, als der Siedpunkt; sie geschieht daher durch gemeinschaftliche Wirkung der Wärme und der Luft, welche einander wechselseitig unterstützen. Die Luft löst das Wasser vermöge ihrer Anziehung zu demselben auf, während die Wärme es ausdehnt, und so ein mit Luft gemischter Wasserdunst entsteht, der eben wegen seiner Mischung mit der Luft in der niedrigern Temperatur Dunst bleibt, in welcher er Dunst geworden war. Bei heißem, trocknem Wetter enthält die Atmosphäre weit mehr als bei kalter, nasser Witterung. Kommt der Wasserdunst mit kalten Körpern in Berührung, so entläßt er an diese seine latente Dampfwärme und condensirt sich zu Wasser, — ein Verhalten, worauf die Destill. des W. beruht. Von dem in der Atmosphäre befindlichen Wasserdunst, der durch die Mischung kalter mit heißer Luft, oder durch andere Agentien, welche eine Veränderung der Temper. hervorbringen, verdichtet wird, rührt die Entstehung des Thaues, Nebels, Regens, und zuletzt die der Quellen und Ströme her. Der Wasserdunst wird auch durch Druck zu Wasser verdichtet; es gibt ferner mehrere feste, auch liquide Substanzen, die den Wasserdampf an sich ziehen und ihn in einer Temperatur verdichten, in welcher er ausserdem nicht liquide geworden seyn würde. Dergleichen Stoffe bedient man sich, um die Luft und feuchte Gasarten auszutrocknen. Das Wasser verschluckt alle Gasarten; von einigen derselben wie von Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas rc. nimmt

es nur wenig auf, von den sauren Gasarten von Chlor und von Ammoniakgas bedeutend viel, doch nicht von allen gleich viel, und nicht alle mit gleicher Innigkeit. Salzsaures Gas, schwefligsaures Gas, Ammoniakgas, werden auch von heissem Wasser verschluckt, das kohlensaure Gas aber nicht. Die Absorption der Gasarten wird sehr begünstigt durch Schütteln derselben mit Wasser, durch Temperaturerniedrigung und durch verstärkten Druck. Diejenigen Gasarten, welche sich mit Wasser nur in geringer Menge verbinden, entweichen wieder daraus, wenn das mit ihnen geschwängerte Wasser entweder in einen luftleeren Raum gebracht, oder bis zum Sieden erhitzt, oder der Frostkälte ausgesetzt wird, so wie auch, wenn feste Körper darin aufgelöst werden. Dagegen lassen sich aber die meisten andern Gasarten, welche eine innigere Verbindung mit dem Wasser eingehen, von demselben unter jenen Umständen nicht ganz wieder trennen, sondern bleiben selbst bei der Destillation damit verbunden. Steht das Wasser mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so nimmt es die Bestandtheile derselben in dem Verhältniß von 2 Stickgas zu 1 Sauerstoffgas auf, so daß also die Luft des Wassers mehr Sauerstoff enthält, als die atmosphärische. Ein besonders sauerstoffreiches Luftgemenge enthält das Schneewasser; hierauf scheinen sich auch die Vorzüge zu gründen, die das Schnee- und auch das Flußwasser (besonders im Frühjahr, wenn der Schnee auf den Gebirgen aufthaut) für die Anwendung zu gewissen ökonomisch-technischen Zwecken, z. B. zum Waschen, Bleichen u. s. w. vor dem Brunnenwasser hat. Vermöge des im Wasser befindlichen Sauerstoffs ist nicht nur das Leben der im Wasser wohnenden Geschöpfe bedingt, sondern auch die allmählige Zerstörung (Oxydation) und Entfernung aller organischen Materie, welche das Wasser auf der Oberfläche der Erde sowohl als im Meere empfängt. Der dem Wasser auf diese Weise entzogene Sauerstoff wird aus der Atmosphäre schnell wieder ersetzt.

Das Wasser ist das allgemeinste Auflösungsmittel der Körper, so daß der Ausdruck auflöslich oder unauflöslich bei einer Substanz sich immer auf Wasser bezieht, wenn kein anderes Auflösungsmittel genannt ist. Von den einfachen Stoffen werden aber nur wenige aufgelöst, und diese in geringer Menge; dagegen vorzüglich diejenigen Verbindungen, die einen seiner Bestandtheile, oder alle beide enthalten. Diejenigen Körper, welche aus der Luft Wasserdampf anziehen, nennt man hygroskopische; sie werden dadurch entweder ohne Veränderung ihres Aggregatzustandes schwerer, wie z. B. Kohlen, Holz rc., oder werden feucht und zerfließen, wie z. B. Kali, Chlorcalcium rc., oder, wenn sie schon an sich flüssig sind, werden sie bloß verdünnt, wie z. B. Vitriolöl. Beim Auflösen der Salze im Wasser entsteht stets Kälte, weil Wärme gebunden wird, die das Salz dem Wasser entzieht, um in flüssigen Zustand übergehen zu können. Ein Gemenge von 10 Th. Salpeter, 32 Th. Salmiak und 58 Chlorkalium gibt, mit dem 4fachen seines Gewichts Wasser angerührt, eine Mischung, in welcher Wasser, Confituren rc. bis zum Gefrieren abgekühlt werden.

Das Wasser läßt sich als die Indifferenz aller Materie betrachten, da wir in demselben nur die allgemeinen Eigenschaften der Materie, als Undurchdringlichkeit, Schwere, Theilbarkeit ꝛc. finden, aber keine der Beschaffenheiten (Geschmack, Geruch), durch welche die sogenannten differenten Stoffe auf eine oder die andere Weise sich auszeichnen. Es verbindet sich aber mit vielen Körpern in bestimmten einfachen Verhältnissen als chemisch gebundenes Wasser und mehrere können ohne Wasser nicht bestehen, sondern zerfallen in ihre Elemente, wenn es ihnen gänzlich entzogen wird. Es kann bei den Säuren die Stelle einer Basis und bei den Basen die Stelle einer Säure vertreten. Man nennt dergleichen Verbindungen Hydrate. Die Hydrate der Säuren, Alkalien und der im Wasser löslichen Salze nehmen öfters noch eine bestimmte Menge Wasser auf und bilden dann Krystalle, so daß man vom Hydratwasser noch das Krystallwasser (Krystallisationswasser) zu unterscheiden hat, welches letztere weniger fest als das Hydratwasser gebunden ist. Viele der mit Krystallwasser begabten Körper verlieren dieses nach und nach, wenn sie der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, wodurch sie undurchsichtig werden und allmählig in Staub zerfallen, was man das Verwittern oder Fatesciren der Salze nennt. Werden diese Krystallwasser enthaltenden Substanzen erhitzt, so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser oder kommen, wie man zu sagen pflegt, in wässerigen Fluß und werden dann, wenn dieses verdampft ist, fest.

Das Wasser besteht aus Sauerstoff und Wasserstoff, und die Verhältnisse sind 1 Theil des ersteren gegen 2 Theil des letzteren, dem Volumen, oder 1,1026 Sauerstoff gegen 0,1376 Wasserstoff, dem Gewichte nach, so daß in 100 Theilen Wasser 88,91 Sauerstoff und 11,09 Wasserstoff enthalten sind. Schon oben sind die Bedingungen angegeben worden, unter welchen sich beide Gasarten zu Wasser vereinigen; sind beide Gasarten rein und in dem angegebenen Verhältnisse vorhanden, so ist Wasser das einzige Resultat. Die Zusammensetzung des Wassers läßt sich auch auf die Art ermitteln, daß, wenn man Wasserstoffgas über gewisse Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd, die in einer Röhre zum Glühen erhitzt worden, streichen läßt, Wasser entsteht; die Metalloxyde werden hiebei, indem sie ihren Sauerst. an den Wasserstoff abgeben, reduzirt; aus dem Gewichtsverluste, den das Metalloxyd erleidet, und dem Gewicht des gebildeten Wassers, kann dann die Zusammensetzung des Wassers berechnet werden. Die Natur des Wassers läßt sich auch analytisch darlegen. Vermittelst der Volta'schen Kette kann man es in 2 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Sauerstoffgas, dem Volumen nach, trennen; das Sauerstoffgas erscheint an der positiven, das Wasserstoffgas an der negativen, metallischen Oberfläche. Mit Hülfe von Platindräthen, welche in Glasröhren eingeschmolzen wurden, lassen sich die Produkte sammeln. Ist der Drath des positiven Pols von Silber, oder von einem unedlen Metalle, so entsteht kein Sauerstoffgas, sondern der Drath wird oxydirt. Einige Metalle, wie Eisen, Zink, Manganesium, die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden zersetzen das Wasser ebenfalls in Wasserstoff und Sauerstoff. Bringt man

10 Gran Kalium in einer gläsernen Röhre mit etwa 2 Gran Wasser in Berührung, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entwickelt sich eine beträchtliche Menge Wasserstoffgas und das Kalium ist in Oxyd (Kali) verwandelt worden. Die andern genannten Metalle zerlegen das Wasser (mit Ausnahme des Manganesiums, dessen Oxydation leichter erfolgt) bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, dagegen aber rasch, wenn sie im glühenden Zustande mit Wasserdampf in Berührung kommen. Läßt man auf ein bis zum Rothglühen erhitztes Gefäß von Eisen, Silber ꝛc. einen oder mehrere Tropfen Wasser fallen, so verdunstet es nicht alsbald, sondern scheint ruhig und unbeweglich zu bleiben; bei genauer Betrachtung zeigt sich aber, daß sich der Tropfen schnell um seine Axe dreht, immer kleiner wird und endlich ganz verschwindet. Es ist dieß aber keine Bildung von Wasserdunst, sondern eine wirkliche Zersetzung des Wassers in seine Bestandtheile. Das Wasser wird ferner bei höherer Temperatur durch Kohlenstoff und bei Gegenwart von Säuren von verschiedenen Metallen, z. B. Zinn, Kobalt, Kadmium, Eisen, Zink, Mangan, einigen Erdmetallen ꝛc. zerlegt, und, indem sich die genannten Substanzen mit dem Sauerstoff des Wassers verbinden, der andere Bestandtheil desselben, der Wasserstoff, gasförmig abgeschieden. Andere Stoffe, welche sehr große Anziehung zum Wasserstoff haben, z. B. Chlor, nehmen diesen unter Mitwirkung des Lichts oder in der Glühhitze aus dem Wasser auf und machen den Sauerstoff desselben frei. Endlich gibt es Verbindungen, welche aus dem Wasser die beiden Bestandtheile desselben aufnehmen und damit 2 neue Zusammensetzungen bilden. Solche Verbindungen sind Chlorbrom, Chlorjod, Bromjod, Schwefelphosphor, Schwefelalumium, Chlorschwefel, Chloranimon ꝛc., welche sämmtlich bei Einwirkung des Wassers in saure Oxyde und in Wasserstoffsäuren zerfallen.

Das Wasser wurde in der Lehre des Thales von Milet als der Urstoff angenommen, aus welchem alle Körper entstanden seyen; Lavoisier zeigte aber durch Versuche, daß es in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt, und aus eben diesen Stoffen wieder zusammengesetzt werden könne, wonach es aus dem Range eines Urstoffs zu dem eines aus zweien Stoffen zusammengesetzten hinabgesetzt wurde. Indessen haben neuere Physiker, namentlich Ritter, Schelling, dem Wasser nicht allein seinen alten Rang als einfachem Körper wieder zu geben, sondern gewissermassen des Thales alte Lehre wieder herzustellen gesucht, so wie schon andere Physiker angenommen hatten, daß es die Grundlage aller Gasarten sey. Ritter stützte die Behauptung von der Einfachheit des Wassers auf die angebliche Zersetzung desselben durch Electricität an Volta's Säule. Hier tritt nehmlich an jedem einzelnen der beiden Leiter nur Sauerstoffg., oder nur Wasserstoffg. auf, und dieses geschieht selbst dann, wenn das Wasser, in welches der eine Leiter geht, von dem Wasser, in welches der andere geht, so getrennt ist, daß kein Übergang des schon entbundenen Oxygens oder Hydrogens zum andern statt finden kann. Wo bleibt, wenn die Erzeugung dieser beiden Stoffe in einer Zersetzung des Wassers besteht, der Sauerstoff des Wassertheils, dessen Wasserstoff im —

Pole entbunden wird, und umgekehrt? Nach Ritter ist daher Wasserstoff Wasser mit minus Electrizität, Sauerstoff hingegen mit + E begabt. Nach Kastners Beobachtung ist das Gas, welches sich beim Gefrieren reinen Wassers entbindet, Wasserstoffgas, da hingegen das Eis Spuren der Oxydation verräth. Nach Ritters Beobachtungen gefriert Wasser am — Pole (der das Hydrogene gibt) früher, am + Pole (der das Oxygene gibt) später, als ohne Conflict mit der Säule. Indessen hat die Lehre Ritters durch Davys Versuche (über einige chemische Wirkungen der Electrizität in Gehlens Journal für Chemie, Physik und Mineralogie. 5 B. S. 21. 31) eine große Erschütterung erlitten. Schon Gantheroth (Ann. d. Ch. T. 39. S. 203) behauptete, daß in einer einfachen galvanischen Kette von Zink, Silber und Wasser im wirksamen Zustande das Zinkoxyd, das sich bilde, vom Silber angezogen werde, und Hisinger und Berzelius (N. allg. Jour. d. Ch. I. 139) erwähnen einen Versuch, in welchem in den positiven Schenkel einer dem Strome einer Voltaischen Säule unterworfenen heberförmigen Röhre, salzs. Kalk, in den negativen Schenkel destill. W. gebracht worden war, und sich nach dem Versuche Kalk in dem letztern zeigte. Davy verband nun vermittelst Asbest ein Gefäß von Gyps und ein Gefäß von Agat zusammen, füllte sie mit reinem W., und verband das erstere mit dem positiven, das letztere mit dem negativen Drathe einer Batterie von 100 Plattenpaaren. Nach Verlauf von 4 Stunden fand sich eine starke Auflösung von Kalk in dem Agatgefäße, und eine Auflösung von Schwefelsäure in dem Gypsgefäße. Bei Umkehrung der Dräthe erschien nach Verlauf derselben Zeit die Säure im Agatgefäße, und die Kalkauflösung auf der entgegengesetzten Seite. Andere Salzauflösungen geben ähnliche Resultate. Immer ging die Basis der Salzauflösung in das destill. W. der andern Röhre über, wenn dieses negativ, die Säure hingegen, wenn es positiv elektrisirt worden war. Während der Überführung durch Electrizität können die Säuren und Alkalien durch mit Pflanzenfarben geschwängertes Wasser hindurchgehen, ohne die Farbe desselben zu verändern; selbst durch Auflösungsmittel, die eine starke chemische Anziehung zu ihnen ausüben, gehen sie unangefochten hindurch, so daß ihre chemische Verwandtschaft ganz aufgehoben ist. Aus diesen Erscheinungen der Zersetzung und Überführung läßt sich das getrennte Auftreten des Sauerst. und Wasserst. des W. leicht erklären. Der Sauerst. eines Theilchens des Wassers wird von der positiven Oberfläche angezogen, während zugleich der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, abgestoßen wird. Der gegenseitige Fall findet an der negativen Oberfläche statt. Im Mittel- oder Indifferenzpunkt des Kreises, möge nun eine Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen statt finden, oder mögen die Theilchen der beiden Enden allein in Thätigkeit seyn, muß durchaus eine neue Vereinigung der zurückgetriebenen Materie statt finden. Dieser Fall ist demjenigen ähnlich, wo von 2 Portionen Glaubersalz, die durch destill. W. von einander abgesondert sind, die Schwefels. von der negativen Seite, das Natrum von der positiven Seite zurückgetrieben wird, während das Glaubersalz sich von neuem in dem Mittelgefäß bildet.

Andere Naturforscher waren der Meinung, daß das Wasser sich in Erde verwandeln könne. Sie stützten diese ihre Meinung auf die Erfahrung, daß Pflanzen in ganz reinem Wasser wachsen können und dann nach ihrer Einäscherung gleich den in Ackererde gewachsenen Pflanzen erdige Theile hinterlassen. Woher hier die erdigen Substanzen ihren Ursprung nehmen, ist allerdings problematisch, da sich wohl nicht annehmen läßt, daß sie schon gebildet in dem dest. Wasser vorhanden waren. Eine andere Beobachtung, die für die Verwandlung des Wassers in Erde zu sprechen schien, war diese, daß auch ganz reines destillirtes Wasser bei neuen Destillationen in gläsernen Gefäßen Erde absetzt. Allein die hier erscheinende Erde stammt aus dem Glas selbst her, indem das Wasser beim anhaltenden Kochen daraus Alkali auflöst und dadurch Kieselerde frei macht. Das Wasser wird aber durch die Lebenskraft der Pflanzen während ihres Wachsthums selbst zersetzt, und seine beiden Bestandtheile zur Bildung organischer Verbindungen verwendet.

Das auf unserer Erde vorkommende Wasser (den Ocean ausgenommen) verdankt wahrscheinlich nur dem Meteorwasser seinen Ursprung. Das durch Verdunstung in Dunstform in die höheren Regionen geführte Wasser fällt als Regen, Schnee, Hagel, Nebel, Thau, Reif wieder auf die Erde zurück, und nach und nach durch die Erde sickernd kommt es, sich an den niedrigen Stellen abhängender, vom Wasser undurchdringlicher Erdschichten ansammelnd, wieder zu Tage.

Man unterscheidet überhaupt folgende Arten von Wasser:

a.) Das Regenwasser, welches nicht in der Nähe großer Städte oder zu Anfange des Regens aufgefangen wurde, ist das reinste. Ausser atmosphärischer Luft und Kohlensäure enthält es nur geringe Antheile von fixen Stoffen; Brandes erhielt von 30 M. Pf. dieses Wassers beim Abdampfen nicht mehr als 2,75 Rückstand, der in einem Gemenge aus Chlorsalzen, kohlensauren Salzen, schwefelsauren Salzen, Eisenoxyd, Manganoxyd und organischen Substanzen bestand. Nach Gewittern finden sich in dem Regenwasser auch Spuren von Salpetersäure, an Ammoniak gebunden.

b.) Das Quellwasser enthält außer den im Regenwasser vorhandenen Stoffen immer etwas von den auflöslichen Substanzen, welche in der Erde, mit der es während seines Laufes durch dieselbe in Berührung kommt, vorhanden sind. Durch die in ihm befindliche Kohlensäure hat es fast immer einige im reinen Wasser sonst unauflösliche Salze aufgelöst, nehmlich kohlensaure Kalk- und Talkerde, die als doppelt kohlensaure Salze darin vorhanden sind. So wie aber die freie Kohlensäure aus dem Wasser entweicht, welches geschieht, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt oder bewegt oder zum Kochen gebracht wird, so scheiden sich jene Salze, ihres Auflösungsmittels, der Kohlensäure, beraubt, wieder als unlösliche, einfach-kohlensaure Verbindungen ab und geben in Verbindung mit Gyps zur Entstehung des Topf-, Pfannen- oder Kesselsteins Veranlassung. Außerdem enthält das Quellwasser oft auch noch andere Salze, z. B. Gyps, Kochsalz, Bittersalz, und wo sich in der Nähe Viehställe oder Mistgruben befinden, auch salpetersaures Kali und sal-

petersaure Kalkerde, endlich organische Substanzen. Dasjenige Quellwasser, welches aus Sand- und Granitgebirgen entspringt, ist das reinste, enthält aber stets etwas Kieselerde als Hydrat aufgelöst.

c.) Das Brunnenwasser ist dasjenige Wasser, welches durch Graben tiefer Gruben erhalten und daraus durch Pumpen oder Schöpfen herausgeholt wird. Es ist nichts anders als Quellwasser, welches aber während seines langen Verweilens an demselben Orte mehrere salzartige Verbindungen aus dem Boden aufgenommen hat.

Man unterscheidet weiches und hartes Quell- oder Brunnenwasser. Ersteres darf in 2 Pfunden nicht mehr als 3—4 Gran fixe Bestandtheile enthalten, muß die Seife, ohne daß sich Flocken absetzen, auflösen, und Hülsenfrüchte, so wie Fleisch, müssen darin weich kochen. Hartes Wasser dagegen ist solches, welches so viel salzige oder erdige Theile enthält, daß es die Seife zersetzt (vermöge doppelter Zerlegung Kalkseife erzeugt), daher zum Waschen der Wäsche untauglich ist, auch Hülsenfrüchte und Fleisch darin nicht weich kochen, indem im letztern Falle die Kalktheilchen desselben sich an den Hülsenfrüchten ablagern, zum Theil sich auch mit dem Kleber derselben zu einer unauflöslichen Masse verbinden, und dadurch das Eindringen des Wassers und somit auch das Weichwerden derselben hindern. Als Trinkwasser wird aber ein solches Wasser, welches einige salzige Theile enthält, dem ganz reinen, das einen faden Geschmack besitzt, vorgezogen.

d.) Das Flußwasser ist eine Sammlung von Quell- und Regenwasser, und kommt, wenn es in einem kieselichten Bette schnell fließt, dem weichen Quellwasser am nächsten. Es kann keine freie Kohlensäure und kohlensaure Erden mehr enthalten, da durch das schnelle Strömen der Flüsse sich die erstere verflüchtigt, und dann nothwendig die letzteren als einfach-kohlensaure Salze sich abscheiden müssen. Doch finden sich gewöhnlich einige Salze darin, z. B. schwefels. Kalkerde, Bittersalz, Kochsalz ꝛc., dann aber auch organische Stoffe, so wie in der Nähe von volkreichen Städten, Fabriken u. s. w. noch verschiedene anderweitige Beimischungen. Es gehört übrigens zu den weichen Wassern, da es die Seife unzersetzt auflöst und Hülsenfrüchte, so wie Fleisch weich kocht.

Das stehende oder Sumpfwasser, wohin die Sümpfe, Pfützen, stehenden Teiche u. s. w. gehören, ist eine Sammlung von Quell-, Regen- und Flußwasser, unterscheidet sich aber dadurch, daß es meistens faulende Pflanzen- und Thierstoffe enthält, weshalb es auch häufig einen üblen Geruch und Geschmack besitzt, und Ausdünstungen verbreitet, die der Gesundheit nachtheilig sind. Die Möglichkeit, daß das Wasser faulen kann, wird bloß durch die hineingefallenen organischen Substanzen, todten Wasserinsekten, Infusorien, bedingt; denn das Wasser ist an sich eben so wenig, wie irgend eine andere unorganische Substanz, fähig, in Fäulniß überzugehen. Die Fäulniß wird im Wasser verhütet, wenn die Fässer, in denen es aufbewahrt werden soll, auf der innern Seite verkohlt werden, indem die Kohle der Fäulniß kräftig widersteht. Ein Zusatz von $\frac{1}{12000}$ salpeters. Silberoxyds schützt ebenfalls das Was-

ser gegen Fäulniß; ein solches Wasser kann auf der Stelle wieder trinkbar gemacht werden, wenn man mittelst Salzsäure oder einer Auflösung von Kochsalz das Silberoxyd herausfällt.

e.) Das Meerwasser enthält viele Salze aufgelöst, schmeckt daher unangenehm bitter und salzig, und kann nicht getrunken werden. Der Salzgehalt beträgt 3,6 bis 4,0 PC., wovon das Kochsalz das meiste, jedoch nie mehr als 2,6, ausmacht. In 1000 Theilen Meerwasser haben sich bei der Untersuchung folgende Salze erkennen lassen: Kochsalz 26,6, Glaubersalz 4,66, Chlorcalcium 1,23, Chlormagnesium 5,15 (die beiden letztern bedingen besonders den eckelhaft bittern Geschmack), schwefelsaures Kali und Chlorkalium 0,5; endlich Spuren von Jodnatrum und Brommagnesium. Durchs Destilliren mit Zusatz von kohlensaurem Kalk, der die aus der salzs. Talkerde sich entwickelnde Salzsäure bindet, läßt sich das Meerwasser trinkbar machen.

f.) Das Mineralwasser unterscheidet sich von dem Quell- und Flußwasser durch einen größern Gehalt an gasförmigen oder fixen Bestandtheilen, vermöge deren es auch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt, und da die meisten Mineralwasser schon längst sowohl innerlich als äußerlich als Heilmittel angewendet wurden, hat man sie auch mit dem Namen Gesundbrunnen oder Heilquellen belegt. Die Temperatur dieser Wasser ist häufig die gewöhnliche mittlere, oft aber übersteigt sie dieselbe bedeutend, und erreicht sogar die Siedhitze. Diese warmen Quellen werden Thermen genannt, und in lauwarme und heiße eingetheilt. Das Karlsbader und Achener Wasser hat eine Temperatur von + 70° bis 90° C. und das Wasser des Geysers auf Island ist kochend heiß. Einige der heißen Quellen erhalten ihre Wärme von feuerspeienden Bergen, oder, wenn sie nicht in der Nähe solcher liegen, wahrscheinlich von uralten vulkanischen Massen (ausgebrannten Vulkanen), die noch nicht erkaltet und deren obere Öffnungen durch spätere Erdrevolutionen mit Zurücklassung von Basalt-, Bimstein- und Lavastücken, zerstört worden sind. Andere dagegen finden sich an Stellen, wo keine Überreste von vulkanischer Thätigkeit zu bemerken sind; diese scheinen ihre Wärme daher zu bekommen, daß sie wahrscheinlich in sehr großer Tiefe entspringen und durch die innere Erdtemperatur erwärmt werden.

Die Mineralquellen sind höchst wahrscheinlich Produkte eines großen galvanisch-chemischen Processes im Innern der Erde, und Imponderabilien spielen hiebei, wie es scheint, eine Hauptrolle. Daher haben manche derselben große Heilkräfte, die arm an Bestandtheilen, und deren Bestandtheile arm an Kräften sind. Im Karlsbad dringen jährlich aus der Erde, bloß durch die sämmtlichen Sprudel-Öffnungen, mehr als 13000 Centner kohlensaures Natrum und gegen 200000 Centner Glaubersalz hervor. Wo liegt dieser unermeßliche Vorrath, woran man weder Ende noch Verminderung wahrnimmt? Unsere Gebirge, so weit die Grubenarbeiten in denselben vorgedrungen sind, enthalten die Bestandtheile jener Wasser nicht in solchen Mengen, daß sich daraus die Menge schwefelsauren und kohlensauren Natrums erklären ließe, welche die Natur hier in einem einzigen Jahre verschwendet.

Die Mineralwasser lassen sich nach ihren vorherrschenden Bestandtheilen in 4 Klassen eintheilen: 1.) Schwefelwasser, deren Hauptbestandtheil Schwefelwasserstoffgas, zuweilen auch ein Schwefelalkalimetall, ist. Man erkennt sie an dem eigenthümlichen, den faulen Eyern ähnlichen Geruch und an der Eigenschaft, aufgelöste Blei-, Kupfer- und Silbersalze zu schwärzen oder dunkelfarbig niederzuschlagen. Oft enthalten dergleichen Wasser auch Kohlensäure und gewöhnlich einige Salze. Zu den bekanntesten Schwefelwassern gehören: das Neudorferwasser, das Eilserwasser, das Achnerwasser rc.

2.) Sauerwasser oder Säuerlinge, welche als Hauptbestandtheil freie Kohlensäure, gewöhnlich in großer Menge, besitzen, daher einen säuerlichen Geschmack und stechenden Geruch haben; sie schäumen oder entwickeln Kohlensäure, wenn sie in ein Glas gegossen werden, oder mit einem in Wasser auflöslichen festen Körper, wie z. B. Zucker in Berührung kommen. Sie enthalten fast immer etwas Kochsalz und vermittelst der Kohlensäure mehr oder weniger kohlensaure Erden aufgelöst. Hieher gehören das Selterwasser, das Fachingerwasser, der Obersalzbrunnen rc.

3.) Eisenwasser oder Stahlwasser, welche nebst andern Bestandtheilen saures kohlensaures Eisenoxydul (höchst selten schwefelsaures Eisenoxydul) zum Hauptbestandtheil enthalten. Sie haben einen zusammenziehenden dintenähnlichen Geschmack und werden durch zugetröpfelte Galläpfeltinktur, wenn auch nicht augenblicklich, doch nach kurzer Zeit, violett oder schwarzblau gefällt. Bleiben die eisenhaltigen Wasser an der Luft stehen, so schlägt sich allmählig der größte Antheil des Eisenoxyduls, in Oxyd verwandelt, nieder. Zu dieser Klasse von Mineralwassern gehören: das Pyrmonter-, das Stebner-, das Driburger-, das Egerwasser rc.

4.) Salzwasser oder salinische Wasser, deren Hauptbestandtheile Salze, z. B. Kochsalz, Bittersalz, Glaubersalz, kohlensaures Natrum rc. nebst mehr oder weniger Kohlensäure sind. Man theilt sie nach Verschiedenheit der in ihnen vorwaltend vorhandenen Salze ab: a.) in alkalische, b.) alkalisch-erdige, c.) reinsalzige d.) und bittersalzige Wasser. Hieher gehören das Doberanerwasser, die Salzsoolen, das Bitterwasser rc. Es gibt jedoch auch viele salinische Wasser, welche Mischungen von den 3 ersten Gattungen derselben zu seyn scheinen, und wieder andere, welche ausser den Bestandtheilen dieser so viel Glaubersalz enthalten, daß man sie salinische Glaubersalzwasser nennen könnte.

Bei den versandten Mineralwassern ist darauf zu sehen, daß die Krüge und Flaschen gehörig verkorkt oder verpicht sind. Ist dieß nicht der Fall, so entweichen daraus die gasförmigen Stoffe und die Wasser verlieren ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack; dabei scheidet sich aus den Stahlwassern das Eisen aus, und diese haben dann statt des dintenartigen Geschmacks bloß einen salzigen angenommen. Die schwefelhaltigen überziehen sich bei Luftzutritt mit einer schmutziggelben Haut und lassen Schwefel in Substanz fallen.

Aquae destillatae. Destillirte Wasser.

Die destillirten Wasser bilden eine zahlreiche Klasse von Arzneimitteln. Sie entstehen, wenn man Wasser über Pflanzenstoffe destillirt, welche ein flüchtiges ätherisches Öl oder einen andern flüchtigen Bestandtheil enthalten, der sich bei der Siedhitze des Wassers entbindet und darin auflöslich ist. Man unterscheidet einfache destillirte Wasser und zusammengesetzte. Bei ersteren wird das Wasser nur über einen Pflanzentheil, bei letzteren aber über mehrere Pflanzen oder ihre Theile abdestillirt. Die Destillation geschieht im Allgemeinen in den bekannten Destillirblasen, die mit einem zinnernen Helm und dergleichen Kühlröhre versehen sind. Die Blase wird mit der Substanz, über welche das Wasser abgezogen werden soll, bis etwa zur Hälfte angefüllt, dann so viel Wasser darauf gegossen, daß wenigstens ⅓ der Blase leer bleibt, und, nachdem die Fugen des Destillirapparats mit Mehlkleister oder Blase gut verklebt, auch eine Vorlage, die nicht lutirt wird, sondern bloß mit Papier zu umwickeln ist, vorgelegt worden, zur Destillation geschritten. Man sucht die Flüssigkeit möglichst bald zum gelinden Aufkochen zu bringen, mäßigt dann aber das Feuer wieder etwas und sucht die Destillation so zu leiten, daß das herübergehende Wasser nur als ein dünner Strahl destillirt. Es ist dabei für gehörige Abkühlung Sorge zu tragen, damit die Dämpfe sich vollständig im Kühlapparate verdichten, und das Destillat nicht warm geht. Die Destillation wird beendigt, wenn das übergehende Wasser keinen merklichen Geruch oder Geschmack mehr besitzt, oder wenn die von einer gewissen Menge der Pflanzensubstanz abzuziehende Quantität Wasser überdestillirt ist. Ist in der Blase zu wenig Wasser im Verhältniß zu dem festen Stoff befindlich, so setzt sich dieser am Boden fest an, verbrennt, und das Destillat bekommt einen brandigen Geruch. Die Substanzen, welche zur Bereitung der destillirten Wasser dienen, werden in gelind getrocknetem Zustande angewendet, mit Ausnahme derer, die ihre flüchtigen Theile beim Trocknen verlieren und daher ganz frisch mit Wasser destillirt werden müssen. Zarte Pflanzentheile, z. B. Veilchen, Lindenblüthen, Lilien ꝛc. werden ganz in die Blase eingelegt; Kräuter, Wurzeln, Hölzer aber vorher zerschnitten, Saamen, Beeren und Früchte dagegen zerstoßen. Bei sehr harten Körpern ist eine vorherige Maceration erforderlich. Zuweilen kann ein Zusatz von Pottasche zu der zu destillirenden Substanz von Nutzen seyn, wenn diese nehmlich ein ammoniakalisches Salz enthält; in diesem Fall macht das Kali das Ammoniak frei, welches sich mit dem Aroma des Pflanzenstoffs verbindet und dessen Geruch erhöht. Bei der Destillation solcher Stoffe, die ein minder flüchtiges Öl enthalten, ist es zweckmäßig, Kochsalz mit in die Blase zu schütten, wodurch der Siedpunkt des Wassers höher hinauf gerückt wird. Da bei der Destillation stets schleimige Theile aus den Pflanzenstoffen mit herübergerissen werden, die das baldige Verderben der destill. Wasser veranlassen, so hat man solche Vorrichtungen angegeben, in welchen die auszuziehenden Substanzen nicht mit dem Wasser selbst in Berührung kommen, sondern nur von den Dämpfen des ko-

chenden Wassers durchdrungen werden, welche durch die nachfolgenden verdrängt mit den flüssigen Theilen der der Destillation unterworfenen Substanzen beladen überdestilliren. Dieser Zweck wird erreicht, wenn man die Blase nur bis auf den 4ten Theil mit Wasser anfüllt, die Kräuter und Blumen aber in einem etwas weiten Sack in den leeren Raum der Blase aufhängt, solchergestalt, daß das kochende Wasser, wenn es auch etwas in die Höhe steigen sollte, dennoch die Kräuter nicht berühren könne; daher muß also zwischen der Oberfläche des Wassers und dem untersten Ende des Sackes immer ein Raum wenigstens einer Handbreit hoch gelassen werden. Derselbe Zweck läßt sich auch dadurch erreichen, daß man in dem obern Theil der Blase auf einem angebrachten Ringe ein fein durchlöchertes metallenes Sieb anbringt, welches zur Aufnahme der auszuziehenden Substanz bestimmt ist. Werden die destillirten Wasser wiederholt über eine frische Menge derselben Substanz abgezogen, um sie noch mehr mit dem flüchtigen Stoffe dieser Substanz zu beladen, so wird diese Operation das Cohobiren, die Produkte selbst cohobirte Wasser (Aquae cohobatae) genannt. Vor einiger Zeit hatte man noch eine andere Art von destill. Wassern in Gebrauch. Es wurde nehmlich der frische Pflanzenstoff gestampft, mit Wasser übergossen, dann mit Hefe versetzt und der Gährung überlassen. Diese Mischung blieb so lange stehen, bis sie einen säuerlichen Geruch bekam, wo sie dann destillirt wurde. Ein solches dest. Wasser ist nichts Anderes, wie ein schwacher Essig, der auch etwas Alkohol enthält; man benennt es durch Gährung erzeugtes und abgezogenes Wasser (Aqua per fermentationem parata). Mehrere wohlriechende Blumen, z. B. Veilchen, Tuberosen, Jasmin, liefern zwar ein sehr geruchreiches Wasser, lassen aber kein Öl aus sich abscheiden. Entweder ist in diesen Substanzen, wie Trommsdorf (d. systematisches Handbuch der Chemie 2. B. S. 510) annimmt, nur eine höchst geringe Menge eines sehr geruchvollen und in Wasser äußerst leicht auflöslichen Öls enthalten, so daß es für sich nicht dargestellt werden kann, oder der Riechstoff (Aroma) dieser Pflanzenstoffe ist an ein besonderes Vehikel gebunden, das sich als Dunst oder Gas im Raume verbreitet, sich im Wasser auflöst und diesen Geruch ertheilt. Ein solches Vehikel scheint in vielen Fällen das Ammoniak zu seyn, wie dieß namentlich bei den Tabackblättern nachgewiesen werden kann. Ein Aufguß dieser Blätter, der mit Bleizucker niedergeschlagen, mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann filtrirt und der Destillation unterworfen wurde, gab ein Destillat von einem faden und krautartigen Geruch; sobald man aber Kali und Ammoniak zusetzte, wurde der Geruch äußerst stark und durchdringend. In mehreren Pflanzenstoffen ist auch das ätherische Öl, welches sie bei der Destillation mit Wasser geben, noch nicht fertig gebildet darin enthalten, sondern wird erst beim Hinzutritt des Wassers erzeugt.

In mehreren Pharmacop. sind die Vorschriften zu den verschiedenen destill. Wassern alle gleich gegeben, ohnerachtet der großen Verschiedenheit an Gehalt der flüchtigen Theile in den verschiedenen Vegetabilien, woraus sie bereitet werden; so läßt die preuß. Phar. fast durchaus über einen Theil ge-

trocknete Vegetabilien 10 Theile Wasser abdestilliren, während die österr. Pharm. überall nur 4 Theile verlangt. Sehr zweckmäßig hat aber die bairische Pharm. nach der Natur der Vegetabilien die Quantität des Produkts verschieden bestimmt.

Nur aus geruchvollen organischen Substanzen lassen sich wirksame destillirte Wasser darstellen; völlig geruchlose Pflanzen, wie z. B. Bitterklee, Cardobenediktenkraut ꝛc., können wohl kein wirksames Wasser liefern, da sie dem Wasser keinen flüchtigen Stoff mitzutheilen im Stande sind.

Die frisch destillirten Wasser haben gleich anfangs einen faden, ja öfters widerlichen, unangenehmen Geruch, der erst beim Aufbewahren in nur mit Papier verbundenen steinernen Krügen oder Flaschen im kühlen Keller sich verbessert und dem des Pflanzenstoffes, über den sie abdestillirt wurden, ähnlich wird. Um die dest. Wasser gut zu conserviren, muß man sie, wie erwähnt, in steinernen Krügen (nicht so gut in gläsernen Flaschen) und nur lose verbunden aufbewahren. Das Gefäß ist auch, bevor das frisch dest. Wasser hineinkommt, jedesmal mit Wasser, Sand, Kohlenstaub und Löschpapier sorgfältig zu reinigen. Werden sie in recht fest verstopften Flaschen aufbewahrt, so verderben die Wasser nur um so früher. Indessen erleiden die dest. Wasser, zu lange aufbewahrt, allmählig eine Zersetzung, sie werden schleimig und säuerlich, und diese Zersetzung wird durch Licht, Luft und Wärme noch früher herbeigeführt. Man darf daher dieselben nicht auf zu lange Zeit vorräthig halten. Mehrere dest. Wasser, wie Lindenblüth-, Lilien-, Löffelkrautwasser, halten sich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit; bei andern, wie beim Rosenwasser, wird der Geruch mit der Länge der Zeit bis auf einen gewissen Punkt angenehmer. Enthalten die Substanzen, über welche das Wasser abdestillirt wird, sehr viel Öl, so kann nicht Alles von dem Wasser aufgelöst werden, sondern ein Theil des Öls scheidet sich auf der Oberfläche des Wassers schwimmend ab und muß genau abgenommen werden. Manche dergleichen Wasser, die anfangs von darin herumschwimmenden Öltheilchen trüb erscheinen, werden, indem sich dieselben auf der Oberfläche des W. ansammeln, nach einiger Zeit hell und klar.

Ein gut bereitetes destillirtes Wasser muß in der Regel hell und klar seyn (nur einige sehr gewürzhafte Wasser machen hievon eine Ausnahme), auch dürfen keine Öltheilchen darauf herumschwimmen. Im Geruch und Geschmack müssen sie den Substanzen gleich kommen, über welchen sie abgezogen sind, und beide in gehörig starkem Grade besitzen. Ist ihr Geruch und Geschmack geringe oder ganz verschwunden, sind sie mit Schimmel überzogen, oder schwimmen Flocken darin herum, oder hat sich Schleim abgesetzt, so sind sie zum Gebrauch untauglich geworden.

In Buchners Repert. 4. B. 1818 hat Sasse ein neues Verfahren, die destillirten Wasser darzustellen, beschrieben, wobei er von der Ansicht ausgeht, daß, da die Wirksamkeit derselben auf ihrem Gehalt an ätherischem Öl beruht, dieses also auch immer in gleicher Quantität sich darin aufgelöst befin-

den müsse. Um z. B. nach seiner Methode, Aq. foeniculi darzustellen, nimmt man 4 Pfund gröblich zerstoßenen Fenchelsamen, gießt hierauf so viel Wasser, als nöthig ist, um alles Öl und mit Öl vereinigte Wasser abzuziehen; ist die Menge dieses abgezogenen Wassers nun zu groß, so gießt man dieses nach vorheriger Abnahme des darauf schwimmenden Öls in das gereinigte und abgekühlte Destillir-Gefäß zurück und zieht ohngefähr 2 oder höchstens 3 Maß ab, da man dann alles ätherische Öl von dem angewandten Saamen bekommen hat. Jetzt wird das erhaltene Wasser und das vorher abgenommene Öl in ein fürs Wasserbad geschicktes Destillirgefäß geschüttet, so viel verdünnter Alkohol (Franzbranntwein) von 20 Gr. hinzugefügt, daß 2 Pfund Spiritus foenicul. durch Destillation erhalten werden, wo demnach in diesen 2 Pfund Weingeist alles Öl des Fenchels aufgelöst ist. Von diesem Spir. foenicul. wird nun 1 Unze zu 40 Unzen destillirtem Wasser in einem Glase gesetzt, das Ganze gut durcheinander geschüttelt und hierauf als officinelles Aqu. foenicul. aufbewahrt. Ein auf diese Weise bereitetes Fenchelwasser enthält alles Öl aufgelöst, was bei der gewöhnlichen Art zurückbleibt, und es kann berechnet werden, wie viel Öl jede Unze Wasser enthält. Auf diese Art können aus mehreren sowohl frischen, als trocknen Pflanzentheilen, z. B. Melissen, Pfeffermünze, Holler rc. die ätherisch geistigen Flüssigkeiten gewonnen werden, so daß man nicht nöthig hat, große Quantitäten solcher Wasser zu destilliren oder vorräthig zu halten. Mit dem Zimmtwasser geht dieses Verfahren wegen der Schwere des Öls freilich nicht an; wo man aber das Öl selbst macht, kann man dieses gleich bei der Gewinnung desselben in Alkohol auflösen und die Kräfte davon bestimmen. Die Methode, das Öl mit Zucker abzureiben, und diesen dann in Wasser aufzulösen, oder das Öl selbst in Alkohol aufzulösen, und diese Auflösung nachher mit dem Wasser zu vermischen und so die destillirten Wasser zu bereiten, ist nicht zu empfehlen, da durch die Destillation ein weit angenehmer riechendes Produkt erzeugt wird.

Aqua amygdalarum amarum. Bittermandelwasser.

Die Darstellung des Bittermandelwassers geschieht nach den Vorschriften der preuß. und bairisch. Pharmacopoe auf die Weise, daß man 6 Theile zerstoßene bittere Mandeln mit 10 bis 18 Theilen Brunnenwasser zu einer Emulsion zerreibt, derselben 1 Theil Alkohol zusetzt und das Gemenge 12 Stunden hindurch stehen läßt. Dann wird es in eine Destillirblase geschüttet, und nach sorgfältiger Verschließung der Fugen 6 Th. davon in die angefügte Vorlage behutsam abdestillirt. Das Destillat muß in gut verschlossenen Gefäßen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt werden. Eine sehr zweckmäßige Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats hat Büchner (Buch. Rep. 15. B. S. 446) beschrieben. Nach derselben wird zuerst von 4 Pf. ausgesuchten und gesunden bittern Mandeln das fette Öl kalt ausgepreßt, dann die ausgepreßten Mandeln zerstoßen, und nach Zurechnung des erhaltenen Öls der etwannige Verlust bemerkt. Die zerstoßenen Mandeln werden nun gleichförmig mit

16 Pfund Wasser angerührt und über Nacht stehen gelassen, damit die Flüssigkeit Zeit erhält, recht auflösend auf die Mandelsubstanz einzuwirken. Man bringt nun das Ganze in die Blase und den Inhalt derselben möglichst schnell zum Kochen. So wie letzteres eintritt, muß die Feuerung etwas vermindert, und nun die Destillation so lange fortgesetzt werden, als das Destillat noch Geruch und Geschmack besitzt. Da beim Anfang des Kochens eine starke Gasentwicklung eintritt und die mit den ätherisch-öligen Theilen beladenen Dämpfe sich nur bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur ohne Verlust verdichten lassen, so ist erst dann die Vorlage fest anzulutiren, wenn die stürmische Gasentbindung nachgelassen hat, welches nach 10 bis 12 Minuten erfolgen wird. Das Destillat gebe man hierauf in die vorher gereinigte Blase zurück und destillire davon etwas weniger, als 3 Pfund herüber, dann lasse man noch so viel nachgehen, diesen 2ten Theil besonders aufhebend, daß man versichert sey, so viel Destillat im Ganzen zu haben, als das Gewicht der angewandten Mandeln nach Abzug des Verlusts ausmacht. Das erste Destillat bleibt nun 2—3 Tage ruhig stehen, dann wird es in ein vorher tarirtes Glas von dem sich ausgeschieden habenden Öl abgegossen, und letzteres in 4 Unzen Alkohol aufgelöst. Man setzt nun diese Auflösung zu dem ersten Destillat und fügt von dem nachgelaufenen Wasser noch so viel hinzu, daß das Ganze dem Gewicht der nach Abzug des gehabten Verlusts angewandten Mandeln entspricht. Das auf diese Weise gewonnene Präparat, das Bittermandelwasser, enthält alles ätherische Öl in gleichförmiger Mischung, dagegen bei Befolgung der obigen Vorschrift der zuerst übergehende Alkohol so geschwächt ist, daß er das mit überdestillirende Öl und das, welches nachfolgt, nicht aufzulösen vermag, daher auch das Destillat von darin schwimmenden Öltheilen trübe erscheint.

Das Bittermandelwasser besitzt einen dem der Blausäure ähnlichen Geruch, verändert sich jedoch sehr leicht und verliert selbst in gut verschlossenen Gefäßen an Wirksamkeit, wobei sich Flocken ausscheiden, die bald gelb, bald dunkler, locker und voluminös sind und einen angenehmen Bittermandelgeruch besitzen. Das nach Büchners Methode bereitete Bittermandelwasser hält sich nach Winklers Erfahrung länger, wenn man den Alkohol vor der 2ten Destillation zusetzt, und die Einwirkung desselben durchs Umschütteln unterstützt, als wenn die Auflösung des ausgeschiedenen Öls nach der Destillation zugesetzt wird. Es scheidet sich zwar bei der Destillation wieder ein nicht unbeträchtlicher Antheil Öl aus; dieses wird aber durchs Umschütteln des Destillats so vollständig von der in dem Destillat enthaltenen Verbindung aufgenommen, daß sich keine Spur davon mehr wahrnehmen läßt oder wieder ausscheidet. Die chemische Constitution des Bittermandelwassers hat Winkler (s. Buch. Repert. Neue Reihe. 2. B. S. 298) genau bestimmt. Dasselbe enthält gleich dem Kirschlorbeerwasser ein und dieselbe Verbindung, und diese besteht aus Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl). Die in dem Kirschlorbeerwasser enthaltene Verbindung enthält weniger Cyanbenzoyl, als das Bittermandelwasser, und außerdem enthält letzteres in dem-

selben Verhältniß, als das aus frischem Kirschlorbeerwasser dargestellte, eine bei weitem größere Menge jener Verbindung, als das Kirschlorbeerwasser. Die bei der Destillation der bittern Mandeln beim Anfang des Kochens auftretende Gasart ist entweder reines Cyanbenzoyl, oder geht in solches beim Zusammentreffen mit dem Wasser über. Es scheint, als entwickele sich in dem Momente der Zersetzung der Mandelmasse eine so große Menge dieser Gasart, daß die anfangs auftretenden Wasserdämpfe die ganze Menge des Gases nicht aufzunehmen vermögen. Wird dieses Gas in destillirtes Wasser geleitet, so erfolgt die Absorbtion desselben sehr schnell. Die Flüssigkeit kann in Geruch und Geschmack kaum von einem höchst concentrirten Bittermandelwasser unterschieden werden, nur ist der Geschmack noch stärker, fast ätzend, der Geruch zimmtölähnlich; Silberauflösung scheidet eine beträchtliche Menge Cyansilber aus und Äther entzieht der mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeit eine Verbindung, welche beim freiwilligen Verdunsten der zuvor filtrirten ätherischen Auflösung in Gestalt einer gelblichen, an der Luft sich in sehr kurzer Zeit rothbraun färbenden, öligen Flüssigkeit zurückbleibt, und sich chemisch genau so verhält, wie das von Liebig und Wöhler entdeckte und beschriebene Cyanbenzoyl (s. oben Cyan).

Das Bittermandelöl, so wie das Kirschlorbeeröl, enthält im gewöhnlichen Zustande Blausäure, und letztere befindet sich dann auch mittelst des Öls in dem destillirten Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser aufgelöst. Winkler (am angef. Ort) nimmt dagegen in den genannten Ölen einen Cyangehalt an, den er durch Silberoxydammoniaknitrat quantitativ zu bestimmen gesucht hat. Allein da nur wässerige Blausäure oder ein Cyansalz aus dem Silbersalpeter Cyansilber abzuscheiden vermag, so muß man annehmen, daß entweder freie Blausäure vorhanden ist, oder daß sich erst bei Anwendung des Silberoxydammoniaknitrats aus dem Ammoniak und Cyan Cyanammonium erzeugt, von welchem letzterem dann die Reaktion auf das Silbersalz herrührt.

Die Veränderungen, welche das Bittermandelwasser erfährt, sind lediglich durch den Cyan- oder Blausäuregehalt der darin befindlichen Cyanverbindung bedingt. Durch die theilweise Zersetzung dieser letztern gehen die verschiedenen Verbindungen hervor, welche sich beim längern Aufbewahren des concentrirten Bittermandelwassers, seltener im Kirschlorbeerwasser zeigen, bald in Gestalt von pulverigen, flockigen, bald in harzähnlichen Niederschlägen. Sowohl das Bittermandelwasser, als das Kirschlorbeerwasser enthalten, wenn auch von denselben Mengen, aber zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Gegenden eingesammelten Material bereitet, bald mehr, bald weniger der wirksamen Verbindung; beide müssen daher hinsichtlich der Wirkungsart unzuverläßige Präparate bleiben. Auch fand Geiger (Ann. d. Ph. XIII. 193), daß bei Bereitung des Bittermandelwassers sehr viel auf die Behandlungsart ankommt, ob man bei gleichen Quantitäten ein starkes oder schwaches Produkt erhält. Wird die Mischung aus bittern Mandeln mit Wasser sogleich, ohne sie vorher 12 Stunden stehen zu lassen, destillirt, so erhält man ein schwächeres, fehlerhaftes Präparat. Den Zusatz von Alkohol findet Geiger

nicht passend, indem ein Wasser ohne Alkohol jedesmal möglichst gesättigt seyn müsse, wenn es nach anhaltendem Schütteln nur wenig Öl zurückläßt. Das Auspressen der Mandeln ist theils aus ökonomischen Rücksichten, theils auch deßwegen zu empfehlen, weil dann die Masse weniger leicht übersteigt. Das fette Öl der bittern Mandeln enthält keine Cyanverbindung, und ist dem aus süßen Mandeln gepreßten Öl ganz gleich, nur muß alle Wärme und Feuchtigkeit bei dem Auspressen der bittern Mandeln vermieden werden, da sonst das ausgepreßte Öl Geruch und Geschmack annimmt. Durch Sättigen einer geringen Menge des zu prüfenden Bittermandelwassers mittelst Chlornatrium (Kochsalz) und Behandlung dieser Auflösung mit Äther, läßt sich die wirksame Verbindung darin leicht quantitativ bestimmen; der Cyangehalt (oder Blausäuregehalt), welcher ebenfalls bald größer, bald unbeträchtlicher ist, läßt sich leicht aus der durch Silberoxydammoniaknitrat abgeschiedenen Menge Cyansilber berechnen. Das Silberoxydammoniaknitrat wird erhalten, wenn man nach Duflos Angabe 1 Theil reinen Silbersalpeter in 9 Th. Wasser auflöst und diese Flüssigkeit mit 5 Th. Ätzammoniakflüssigkeit von 0,970 sp. G. vermischt. Man setzt zu dem Bittermandelwasser abwechselnd tropfenweise Silberoxydammoniaknitrat und reine Salpetersäure, so lange ein Niederschlag (Cyansilber) entsteht, sammelt diesen auf einem Filter, süßt ihn mit Wasser aus und wiegt ihn nach gehörigem Trocknen. 100 Theile Cyansilber bestehen aus 80,380 Silber und 19,629 Cyan. Der Zusatz der Salpetersäure bei der erwähnten Probe ist deshalb nothwendig, weil das Cyansilber in dem vorhandenen Ammoniak sich wieder auflöst und nun erst durch die Salpetersäure gefällt wird. Winkler fand einmal in dem Destillat von 100 Unzen bitterer Mandeln 496 Gran der das Bittermandelwasser constituirenden Verbindung, ein andermal aber in derselben Menge nur 458,25 Gran davon. Nach der Pr. Pharmac. soll die Prüfung des Bittermandelwassers auf seinen Blausäuregehalt (Cyangehalt) auf die Weise geschehen, daß man demselben eine Auflösung des Eisenvitriols und Ätzkalilauge zusetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, und diesen dann bis zur Erscheinung der blauen Farbe mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das hier entstehende Berlinerblau zeigt allerdings die Cyanverbindung sicher an; allein das Verfahren ist nicht geeignet, den Cyangehalt quantitativ genau anzugeben. In den bittern Mandeln scheint weder das ätherische Öl noch das Cyanbenzoyl zu präexistiren; denn das aus trocknen, bittern Mandeln durch kaltes Auspressen gewonnene Öl ist völlig geruch- und geschmacklos; der ausgepreßte Rückstand aber (die Mandelkleie) entwickelt sogleich den Geruch nach Blausäure oder Cyan, wenn er mit Wasser befeuchtet wird. Durch Behandlung der bittern Mandeln mit Alkohol kann daraus ein eigenthümlicher Stoff (Amygdalin) dargestellt werden, der sich in Wasser und Alkohol, in Äther aber nicht, auflöst und aus seiner Auflösung krystallisirt. Das Amygdalin scheint die Bildung des ätherischen Öls und des Cyans zu bedingen; welche Umänderung dasselbe aber bei der Destillation der Masse der bittern Mandeln mit Wasser erleidet, und ob das Amygdalin überhaupt in den bittern Mandeln als solches enthalten ist, oder

vielmehr als ein durch die Einwirkung des Alkohols hervorgehendes Produkt zu betrachten sey, läßt sich gegenwärtig noch nicht entscheiden.

Das Kirschlorbeerwasser (Aqua Lauro-Cerasi) hat mit dem Bittermandelwasser gleiche chemische Zusammensetzung, nur enthält es weniger Cyanbenzoyl als Letzteres. Es wird nach der preuß. Pharmac. auf die Weise bereitet, daß 2 Pfund frische zerschnittene Kirschlorbeerblätter mit 3 Unzen Alkohol und 6 Pfund Wasser in einem Destillirapparate übergossen und von dem Gemisch 3 Pfund abdestillirt werden. Es ist gleich dem Bittermandelwasser, mit dem es im Geruch und Geschmack übereinkommt, mit gehöriger Vorsicht aufzubewahren. Die bairische Pharmacop. läßt von gleicher Menge Kirschlorbeerblätter ohne Zusatz von Alkohol nur 2 Pfunde Wasser überziehen. Nach dieser letztern Vorschrift bereitet, ist das Destillat nicht ganz hell und läßt ein wenig gelben öligen Bodensatz fallen. Nur die frischen und im Sommer abgenommenen Blätter des Kirschlorbeerbaums sind zur Bereitung des destillirten Wassers zu verwenden, die getrockneten sind ganz geruchlos und geben ein unwirksames Destillat.

Nach Winkler entwickelt sich bei der Destillation des Kirschlorbeerwassers nur anfangs etwas Gas, welches die in dem Destillirgefäß befindliche atmosphärische Luft ist. Eine gasförmige Entbindung des Chlorbenzoyl wurde nicht bemerkt. Die cyanhaltige Verbindung kann daraus auf dieselbe Weise, wie aus dem Bittermandelwasser, dargestellt werden, mit welcher sie auch übrigens völlig übereinstimmt. Aus dem Destillat von 100 Unzen frischen Kirschlorbeerblättern wurden 289 Gran der darin enthaltenen eigenthümlichen Verbindung dargestellt, und diese enthielt mit Zurechnung des Cyans des in dem Wasser befindlichen und darin aufgelösten, ätherischen Kirschlorbeeröls im Ganzen 16,44 Gran Cyan. Auch aus den Stielen und Abfällen der Kirschlorbeerblätter läßt sich ein Destillat darstellen, welches eine sehr beträchtliche Menge der in dem Kirschlorbeerwasser vorkommenden Verbindung enthält. Die Kirschlorbeerblätter enthalten übrigens keinen dem Amygdalin ähnlichen Stoff.

Als ein verdünntes Bittermandelwasser ist das Kirschwasser (Aqua Cerasorum) anzusehen. Die pr. Pharm. läßt es aus den getrockneten sauren Kirschen darstellen, von denen 3 Pfund mit den Kernen zerstoßen und darüber 24 Pfund Wasser abdestillirt werden sollen. Dagegen die Vorschrift der bair. Pharm. ein viel stärkeres Produkt verlangt; indem sie über 1 Theil mit den Kernen gestoßene Schwarzkirschen nur 2 Theile Wasser abzuziehen verordnet. Das Kirschwasser ist klar und von starkem Geruch der Kirschkerne. Es enthält ebenfalls Cyan in Verbindung mit einem ätherischen Öl und darf nicht lange vorräthig seyn, weil es in kurzer Zeit schleimig und unwirksam wird. Man bereitet das Kirschwasser auch wohl aus bitteren Mandeln und bedient sich des von Trommsdorf angegebenen Verhältnisses, nemlich auf 1 Pfund Mandeln 12 Quart Wasser. Ein etwas stärkeres Präparat, als das Kirschwasser, ist das unter dem Namen Aqua Cerasorum amygdalata aufgeführte mandelhaltige Kirschwasser. Zu seiner Darstellung werden von

einem Gemenge aus gleichen Theilen getrockneter und mit den Kernen zerstoßener saurer Kirschen und zerstoßener bitterer Mandeln 24 Theile Wasser abgezogen.

Das Pomeranzenblüthwasser (Aqua florum Aurantii s. Naphae) wird von vorzüglicher Güte als sogenanntes 3faches Orangenblüthwasser aus Frankreich eingeführt, welches zum Gebrauch mit 2 Th. destillirten Wassers vermischt werden muß. Der Geruch und Geschmack desselben ist ausnehmend lieblich und übertrifft gewöhnlich in dieser Hinsicht das selbst bereitete Orangenblüthwasser. Will man es selbst bereiten, so ziehe man über einen Theil frischer Pomeranzenblüthen 5 Theile Wasser ab. Muß man sich der mit Salz eingemachten Pomeranzenblüthen bedienen, so sind, um 10 Pfund Destillat zu gewinnen, statt 2 Pfund 3 Pfund derselben zu nehmen. Einige Vorschriften lassen noch 1 Theil kohlensaures Kali vor der Destillation in die Blase schütten. Das Orangeblüthenwasser wird leicht schleimig, daher bei dessen Bereitung die Methode, die Blüthen nur von den heißen Wasserdämpfen durchdringen zu lassen, sehr zu empfehlen ist. Man kann auch auf die Blüthen sogleich siedendes Wasser gießen, da dann das abdestillirte Wasser angenehmer, haltbarer und vollkommen durchsichtig ist. Der Geruch des Pomeranzenwassers wird am vorzüglichsten, wenn es einige Zeit im Keller gestanden hat.

Die Orangeblüthen enthalten ein röthlichgelbes ätherisches wohlriechendes Öl (Neroliöl), von dem aber 600 Pfund frischer Blumen kaum 1 Unze geben. Der Geruch dieses Öls ist aber von dem des Pomeranzenblüthenwassers sehr verschieden, und wenn man Orangeblüthenwasser zu wiederholten Malen mit gewaschenem Äther schüttelt, so entzieht dieser dem Wasser seinen Geruch und nimmt ganz den angenehmen Geruch des Orangeblüthenwassers an. Dieser (vom W. abgesonderte) Äther läßt bei freiwilliger Verdunstung ein ätherisches Öl zurück, das den Geruch von Orangeblüthen und nicht von Orangeblüthöl (nèroli) hat. Durch bloße Auflösung dieses Öls läßt sich ein aromatisches Wasser darstellen, das dem ächten Orangeblüthenwasser völlig gleich kommt. Die Orangeblüthen enthalten demnach 2 riechende Öle, deren eins von angenehmerem Geruch und durch Salpetersäure sich röthend im Orangeblüthenwasser zurückbleibt, während das andere, das Orangeblüthöl, welches durch Salpetersäure keine Röthung erleidet, sich auf dessen Oberfläche abscheidet. Ein nach Cotterfaus (Jour. d. ch. med. 1830. S. 84) Angabe aus Oleum neroli und Magn. alb. künstlich bereitetes Orangenblüthenwasser unterscheidet sich von dem direkt über die Blüthen destillirten Wasser auffallend im Geruch, der bei letzterem weit angenehmer ist. Das ächte Orangenblüthenwasser erhält auf zugetröpfelte Salpetersäure schnell eine schöne hellrothe Farbe, die bei minder reichem Gehalt an Aroma blaß rosenroth ausfällt, bei dem mit Orangeblüthenöl dargestellten aber gar nicht erscheint. Das aus Frankreich eingeführte Pomeranzenblüthwasser ist öfters etwas kupfer- auch bleihaltig, da die Versendung in schlecht verzinnten kupfernen Gefäßen geschieht. Das Wasser reagirt gleich bei der Bereitung schwach sauer und

säuert sich mit der Zeit durch Bildung von Essigsäure immer mehr, so daß die entstandene Säure das Kupfer an den frei liegenden Stellen und die Verzinnung selbst allmählig auflöst. Das verdünnte Orangeblüthenwasser wird viel schneller geruchlos und schleimig, als das unverdünnte; um diesem möglichst vorzubeugen, darf man es nicht filtriren, sondern bloß durch Absetzenlassen reinigen.

Aqua chamom. Aqua Meliss. Aqu. Rosar. und Aqu. Sambuci haben vorzüglich eine große Neigung, bald nach der Destillation ganz schleimig zu werden und zu verderben. Diese Wasser sind vorzüglich vorsichtig zu destilliren, und es ist am besten, die Vegetabilien nicht in unmittelbare Berührung mit dem Wasser zu bringen. Man kann den Pflanzenstoff in einen weiten packleinenen Sack füllen, welcher so weit ist, daß er vollgestopft gerade den Hals der Blase ausfüllt. Der Sack ist dann mittelst Bindfaden so zu befestigen, daß er halb im Helme und halb in der Blase steckt, wo dann das dest. Wasser schleimfrei destillirt. Auch wird ein schleimfreies Destillat gewonnen, wenn man die Blumen, z. B. Holler, einige Tage vor der Destillation mit milchwarmem Wasser in einem Topfe anbrüht, in einer Temperatur von 14° R. stehen läßt und, sobald die Gährung eintritt, das Gemeng auf die Blase bringt. Das Rosenwasser wird öfterer aus den eingesalzenen als aus den frischen Rosen destillirt. Das aus den Blumenblättern sammt den Kelchen dest. riecht angenehmer, als das bloß aus den Blumenblättern destillirte. Es wird leicht sauer und nimmt dann unter Erzeugung einer häutigen, schleimigen, schwärzlichen Substanz einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas an, wobei jedoch das ätherische Öl, welchem das Wasser seinen lieblichen Geruch verdankt, noch keinesweges zerstört ist. Ein solches verdorbenes W. wird durch Ausstellen an die Luft oder, wenn man es mit etwas Eisenfeile in Berührung stellt, wieder brauchbar. Das Hollunderwasser enthält außer einem ätherischen Öl wenig Schwefel und etwas freies Ammoniak aufgelöst. Der Schwefel wird erkannt durch die Reaktion des mit Bleizucker getränkten Papiers, das, in die Destillirblase aufgehängt, eine schwarzbraune Farbe annimmt. Aqua Hyssopi und Aqua Tiliae enthalten frisch destillirt freies Ammoniak; das Aroma des letztern entweicht sehr schnell aus dem Wasser, und dieses bleibt geruchlos zurück. Das frische bereitete Zimmtwasser ist etwas milchig und scheidet mit der Zeit etwas schweres, zu Boden sinkendes Öl aus. Auf Kosten des Zimmtöls bildet sich in dem Zimmtwasser allmählig Benzoesäure, das Wasser reagirt sauer, und der Zimmtgeruch ist vermindert. Durch diesen Gehalt an Benzoesäure bringt dann das Zimmtwasser mit manchen Salzauflösungen Zersetzungen hervor, wie dieß z. B. mit dem Quecksilbersublimat geschieht, wo benzoesaures Quecksilberoxyd zu Boden fällt.

Aqua Cochleariae hat einen scharfen Geruch und Geschmack, von dem flüchtigen scharfen und schweren Öl des Löffelkrauts herrührend; auf der Haut bewirkt es Röthe und Entzündung. Es ist sehr dem Verderben aus-

gesetzt und wird meistens durch das über Meerrettig abdestillirte Wasser ersetzt.

Aqua Rubi Idaei destillirt man immer am besten aus dem eingesalzenen Kuchen, dem man etwas kohlensaures Kali zusetzen kann.

Aqua Valerianae. In diesem Wasser ist eine eigenthümliche, an das ätherische Baldrianöl gebundene Säure enthalten, die Trommsdorf (d. N. Jour. XXVI. St. 1. S. 1—40) untersucht und beschrieben hat. Sie wird im isolirten Zustande gewonnen, wenn man das ätherische Baldrianöl mit kohlensaurer Bittererde und Wasser schüttelt, dann über dieses Gemenge Wasser abdestillirt, wo ein nun nicht mehr sauer reagirendes Öl übergeht und nun aus dem Talkerderückstand mit einer der angewandten Talkerde entsprechenden Menge Schwefelsäure die Baldriansäure durch Destillation abscheidet. Ein anderer Theil dieser Säure kann aus dem sehr sauer reagirenden Wasser, von welchem das Öl abgenommen worden, erhalten werden. Man bindet die darin enthaltene Säure an Natrum und zersetzt die durchs Verdunsten concentrirte Auflösung des baldriansauren Natrums ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure. Die Baldriansäure, möglichst vom Wasser befreit, stellt eine farblose, dünne ölige Flüssigkeit dar, die einen eigenthümlichen, dem der Baldrianwurzel und des ätherischen Baldrianöls zwar sehr ähnlichen, doch auch wieder davon verschiedenen, fast unangenehmen Geruch besitzt, der sich weder durch wiederholtes Abziehen über Kohle, noch auf andere Weise entfernen läßt, auch bei Verbindung der Säure mit einer Basis sich nur mindert, aber nie ganz verschwindet und nach Wiederabscheidung der Säure in voller Stärke wieder hervortritt. Ihr Geschmack ist scharf, sauer, sehr widrig, auf der Zunge lange anhaltend, minder scharf jedoch bei der in Wasser gelösten Säure, welche auf der Zunge eine süße Empfindung, wie eine zuckrige Flüssigkeit, hinterläßt. Sie röthet Lakmus stark; die blaue Farbe des Papiers kommt aber durch Liegenlassen an einem warmen Ort allmählig wieder. Auf Papier macht sie ölartige, beim Erwärmen wieder verschwindende Flocken; sie ist erwärmt entzündbar und verbrennt mit intensiver rauchender Flamme ohne Zurücklassung von Rückstand. Mit den Basen, selbst der Talkerde, bildet sie Salze, die einen süßen Geschmack, der bisweilen stechend ausfällt, besitzen; aus ihren concentrirten Auflösungen wird durch die meisten Säuren die Baldriansäure sogleich ausgeschieden. Trommsdorf nennt diejenige Säure, die noch nicht ganz wasserfrei ist und bei der Ausscheidung aus der concentrirten Auflösung der baldriansauren Salze bei Zusatz einer stärkern Säure gleich einem Öl oben aufschwimmt, ölige Baldriansäure.

Die mit Wasser und einem Zusatz von Alkohol über gewisse Pflanzenstoffe abgezogenen Wasser werden mit dem Namen der geistigen Wasser (Aquae destillatae vinosae) bezeichnet. Sie müssen klar und helle seyn und den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der dazu gebrauchten vegetabilischen Substanzen und des zugesetzten Alkohols haben. Sie enthalten vermöge

des Alkohols mehr ätherisches Öl aufgelöst, als die mit bloßem Wasser bereiteten, daher ihr Geruch und Geschmack stärker als bei diesen seyn muß. Es gehören hieher das Aqua aromatica s. embryonum, Aqua Cinnamomi vinosa, Aqua menthae piperitae vinosa, Aqua vulneraria vinosa.

Argentum. Silber.

Das Silber (der Mond Luna, Diana der alten Chemiker) ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es findet sich gediegen und theils ziemlich rein, theils in Verbindung mit andern Metallen, z. B. Gold, Kupfer, Arsenik, Antimon ꝛc. Die Pacos in Peru sind Eisenocher, in welche gediegenes Silber eingewachsen ist. Hieher gehört auch das natürliche Silberamalgam und das Spießglanzsilber. Mit Chlor verbunden kommt es als Hornerz vor. Am häufigsten wird aber das Silber in Verbindung mit Schwefel vorgefunden, entweder mit diesem allein, oder in Vereinigung mit andern Schwefelmetallen. Das am häufigsten vorkommende Silbererz ist Schwefelblei (Bleiglanz), welches eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth. Die verschiedenen Erze werden auch verschiedentlich auf Silber bearbeitet. Der Bleiglanz wird zerpocht und das leichtere Steinpulver vom schweren Bleierz abgespühlt, letzteres nach dem Trocknen in eignen Öfen geröstet, um den Schwefel zu verjagen, und dann die geröstete Masse mit Kohlen niedergeschmolzen. Am Boden des Ofens sammelt sich silberhaltiges Blei. Reichere Erze werden mit Blei in Tiegeln zusammengeschmolzen. Das silberhaltige Blei wird nun durch das Treiben, Silberbrennen oder Abtreiben gereinigt, welches im Kleinen im Probierofen unter der Muffel, in den Kapellen geschieht, welches keine halbkugelförmig ausgehölte Gefäße von ausgelaugter Holzasche sind. Im Großen geschieht es auf dem sogenannten Treibheerde, in einem besonders dazu erbauten Treibofen, der ebenfalls aus Holzasche verfertigt ist, und die Form einer großen flachen Schüssel hat. Wenn das abzutreibende Silber nicht die zureichende Menge Blei besitzt, so wird ihm noch die nöthige Menge beigefügt. Das abzutreibende Silber bringt man nun zum Fluß, wobei sich das Blei nebst den andern vorhandenen unedlen Metallen oxydirt und ein erst unreineres strengflüssigeres Oxyd bildet, das mehrmals abgezogen werden muß, dann immer reineres leichtflüssigeres, welches die Glätte ist, von der sich ein Theil in den Heerd einzieht, der größte Theil aber durch einen am Rand des Heerdes angebrachten Einschnitt in eine Vertiefung abfließt. Wenn die Arbeit gut geleitet worden ist, so bleibt das Silber zurück, welches aber noch nicht vollkommen rein ist und daher nochmals in einem ähnlichen, nur kleineren Ofen bei stärkerer Hitze wegen Schwerflüssigkeit des Silbers umgeschmolzen werden muß. Am Ende des Processes nimmt die schmelzende Masse an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens an, die von der jetzt nur noch dünnen glasigen Bleihaut herrührt, welcher diese Farben ebenso, wie vielen ande-

ren dünnen Materien, gewöhnlich sind. Indem aber, daß auch diese von dem Heerd eingesogen werden, erscheint plötzlich das glänzende Silber (der Silberblick), ein Zeichen, daß jetzt alles Blei verbrannt und das reine Silber allein übrig ist. Nach diesem Verfahren wird sehr häufig das im Handel vorkommende unreine Silber, nachdem man es vorher mit Blei versetzt hat, gereinigt. Diese Arbeit gründet sich darauf, daß die edlen Metalle im Feuer unverändert bleiben, während die unedlen sich oxydiren. Das Blei, welches im Feuer sich so leicht verglasen läßt, befördert auch zugleich die Oxydation der anderen unedlen Metalle, die es verschlackt und die so leichter von dem Silber getrennt werden können, als es ohne Beihülfe des Bleies geschehen würde. Die Oxydation des Bleies in der schmelzenden Masse wird nun auch noch dadurch erleichtert, daß man durch Blasebälge beständig Luft auf dieselbe leitet. Man kann sich auch zum Abtreiben des Silbers statt des Bleies des Wismuths bedienen, von dem nur halb so viel als vom Blei zu dieser Arbeit, die dann auch in der Hälfte der Zeit zu vollenden ist, erfordert wird. Blei mit dem Doppelten seines Gewichts Wismuth versetzt treibt 12löthiges Silber vollkommener ab, als Blei und Wismuth für sich vermögen (Kastner N. Archiv V. 162.).

Um das Silber aus Erzen zu ziehen, welche Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Arsenik, aber wenig oder gar kein Blei enthalten, bedient man sich jetzt eines andern Processes, nehmlich der Amalgamation. Die Erze von verschiedenem Gehalt werden so zusammen gemischt, daß das Ganze fast einen Gehalt von 8 Loth Silber auf den Centner enthält; ist das Erz ohne Schwefelkies, so wird er absichtlich zugesetzt. Das Ganze ist sehr fein zu pulvern und mit Zusatz von 8—9 Procent Kochsalz unter stetem Umrühren in einem Reverberierofen zu rösten. Die sich hiebei aus dem Schwefel und dem Sauerstoffe der Luft bildende Schwefelsäure zersetzt das Kochsalz, dessen Säure theils mit Eisen als Chloreisen entweicht, theils sich mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet, während der Wasserstoff der Säure gasförmig davon geht. Die geröstete und wieder fein gemahlene Masse wird nun mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, diesem hierauf metallisches Eisen in Stücken und Quecksilber zugesetzt, und das Ganze in Tonnen, welche durch ein Wasserrad um ihre Axen gedreht werden können, in lang anhaltende Bewegung gesetzt. Während des Umschüttelns wird das Chlorsilber vom Eisen zersetzt, und das abgeschiedene Silber bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam von flüssiger Beschaffenheit. Man läßt dieses von der erdigen Breimasse ab, preßt es durch ein dünnes Fell, worin eine feste Verbindung von Quecksilber und Silber zurückbleibt, die durch eine absteigende Destillation in eigenen Anstalten zersetzt wird. Das destillirende Quecksilber sammelt sich in einer mit Wasser gefüllten Vorlage, und das zurückbleibende Silber muß, wenn es noch Kupfer enthält, mit Blei abgetrieben, oder auf andere Weise gereinigt werden.

Zum pharmaceutischen Gebrauch ist das Silber noch weiter zu reinigen, indem alles im Handel vorkommende Silber nicht chemisch rein genannt werden kann. Man löse das Silber (ausgeprägte Silbermünzen) in einem Glas-

kolben unter Mitwirkung von gelinder Wärme in mäßig starker reiner Salpetersäure (von 1,20 bis 1,25 sp. G.) auf, verdünne die Auflösung mit der 6- bis 8fachen Menge destill. Wassers, filtrire oder gieße dieselbe klar ab und vermische sie hierauf unter fleißigem Umrühren mit einer filtrirten warmen Auflösung von Kochsalz in Wasser so lange, als noch ein weißer Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist Chlorsilber; die überstehende Flüssigkeit enthält salpeters. Natrum, und die bei der Auflösung des Silbers gebildeten Salze derjenigen Metalle, welche mit dem Silber verbunden waren. Man trenne dieselbe von dem Niederschlage, wasche diesen sorgfältig mit heißem Wasser aus und trockne ihn. Die Auflösung des Silbers und der gewöhnlich mit demselben verbundenen Metalle erfolgt in der Salpetersäure sehr leicht unter Entbindung von Salpetergas, das rothe Dämpfe erzeugt. Bisweilen scheiden sich auch binnen der Auflösung schwarze Flocken ab, die aus Gold bestehen und besonders zu sammeln sind. Beim Zusatz der Kochsalzauflösung zu der unreinen Silberauflösung erfolgt eine Zersetzung beider Salze in der Art, daß der Sauerstoff und die Säure des Silbersalzes das Silber verlassen und sich mit dem Natrium des Kochsalzes zu salpetersaurem Natrum vereinigen, während gleichzeitig das Chlor mit dem Silber in Verbindung tritt, und als eine im Wasser unlösliche Verbindung zu Boden fällt. Um nun das Silber aus dem Chlorsilber darzustellen, hat Mohr (Ann. d. Ph. 1832. III. S. 331) folgende Methoden empfohlen: 1.) Das trockne Hornsilber (Chlorsilber) wird mit ⅔ trocknem kohlensaurem Natrum innig gemengt, das Gemenge in ein Arzneiglas, oder in eine steinerne Kruke gegeben, und diese in einen hessischen Tiegel mit Sand eingesetzt. Durch eine allmählig bis nahe an die Glühhitze erhöhte Temperatur erfolgt die Zersetzung des Salzgemengs in metallisches Silber und Chlornatrium (Kochsalz), indem das Chlor des Hornsilbers an das Natrium des kohlensauren Salzes tritt, das Silber ausgeschieden, die Kohlensäure, so wie der Sauerstoff des Natrums aber gasförmig entbunden werden. War die Hitze nicht zu gering, so ist die Zersetzung vollständig erfolgt. Die geglühte und zusammengebackene Masse ist hierauf mit Wasser auszukochen, dem gegen Ende einige Tropfen Salzsäure zuzusetzen sind, wobei sich das Silber als ein feines Pulver, das sich ohne Rückstand in Salpetersäure auflöst, ausscheidet; bleibt dabei ein Rückstand, so ist noch unzersetztes Hornsilber damit vermengt, und folglich die Hitze zu schwach gegeben worden. Verlust findet hiebei nicht statt. 2.) Das trocken zur zusammenhängenden Masse vereinigte Hornsilber wird, ohne es zu zerbröckeln, oder noch besser mit dem Trichter und Filtrum, worauf es sich befindet, unter Wasser zersetzt, und eine Stange Stabeisen, ein starker eiserner Nagel, oder noch besser ein Stück Zink damit in Berührung gesetzt. Die Zersetzung fängt am Berührungspunkte an, schnell durch die ganze Masse fortschreitend, die dabei in eine zähe, nachgiebige, weißgraue Masse übergeht, die nicht mehr die abfärbende Beschaffenheit besitzt. Die Zersetzung geht an einem mäßig warmen Orte und bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, der jedoch beim Zink nicht nöthig ist, rascher von Statten. Nach der sehr deutlich erkennbaren Beendigung der Wirkung wird der Silberkuchen mit Wasser,

dem gegen Ende zur Auflösung von Eisenoxyd etwas Salzsäure zugesetzt wird, gut ausgewaschen und nach Erforderniß in einem kleinen hessischen Tiegel mit etwas Borax zusammengeschmolzen. 3.) Trocknes Hornsilber wird mit ½ seines Gewichts gepulvertem Colophonium innig gemengt und in einem Tiegel, der davon beinahe voll wird, eingesetzt. Man gibt nun Feuer, so daß das Colophonium abbrennt. Am Aufhören der, von entweichender Salzsäure (die aus dem Chlor des Silbers und dem Wasserstoff des Colophoniums sich erzeugt) herrührenden, grünlichblauen Flamme, läßt sich das Ende der Zersetzung erkennen, worauf man, wenn das Colophonium gänzlich abgebrannt ist, das Feuer bis zum Schmelzen des Silbers verstärkt. Gegen Ende setzt man etwas Borax zu und gibt einige leichte Schläge an den Tiegel, um die Vereinigung der Silberkörner zu befördern. Das Silber findet sich zum Regulus geflossen; Kohle und Tiegelwände sind ganz frei davon. Eine der besten Methoden, größere Mengen Chlorsilber zu reduziren, ist die, welche schon von Gehlen (Journ. f. Chemie u. Phys. 1. B. S. 512. in der Anmerk.) empfohlen und jetzt von Gay-Lussac in der Münze zu Paris angewendet wird. Nach dieser werden 5 Theile trocknes Chlorsilber mit 1 Theil frisch gebranntem Kalk zusammengerieben und geschmolzen. Das entstehende Chlorcalcium schmilzt sehr leicht, und fließt sodann ohne aufzuschäumen, so daß kein Silberkörnchen in der Masse oder an dem Tiegel hängen bleibt.

Früher bediente man sich gewöhnlich des kohlensauren Kalis zur Reduktion des Hornsilbers; man mengte von beiden gut ausgetrockneten Salzen gleiche Gewichtstheile untereinander, schüttete das Gemenge in ein gewöhnliches Arzneiglas, setzte dasselbe in einen Schmelztiegel, der so groß ist, daß das Glas nicht über den dritten Theil seiner Länge hervorragte, und dessen Boden mit getrocknetem kohlens. Kali bedeckt war. Der Tiegel wurde nach und nach erwärmt, bis das Glas glühte, dann so starkes Schmelzfeuer gegeben, daß das Silber mit sammt dem Glase zum Fluß kam. Glühte der Tiegel nicht mehr hell, so wurde er in kaltes Wasser getaucht, und die rissige Glasschlacke von dem Silber abgesondert, das sich in ein Stück zusammengeflossen auf dem Boden des Tiegels fand.

Man kann das Silber vom Kupfer auch auf die Weise befreien, daß man zum Oxydiren und Auflösen des Silbers statt der Salpetersäure concentr. Schwefelsäure anwendet. Man erhitzt das legirte und in kleine Stückchen zerschnittene Silber mit 2 bis 3 Theilen Vitriolöl, welches mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, oder mit Ätherrückstand, in einem Glaskolben oder geräumigen Schmelztiegel unter öfterem Bewegen, bis alles Metall aufgelöst ist. Die Salzmasse ist hierauf mit 6—8 Theilen Wasser zu verdünnen und mit einem Stück metallischen Kupfers in Berührung zu setzen, oder in einen blanken kupfernen Kessel zu gießen und so lange zu erhitzen, bis eine herausgenommene kleine Probe der Flüssigkeit von Kochsalzlösung nicht mehr niedergeschlagen wird, worauf man die überstehende Flüssigkeit, welche schwefelsaures Kupferoxyd aufgelöst enthält, von dem ausgefällten Silber abgießt, dieses sorgfältig mit Wasser auswäscht, trocknet und dann mit etwas Salpeter zu einer Masse

schmilzt. Das metallische Kupfer, mit welchem die Silberauflösung in Berührung kommt, entzieht diesem den Sauerstoff und die Säure, wodurch das Silber metallisch ausgefällt wird und das entstandene Kupfersalz in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Letztere liefert nach dem Verdunsten und Krystallisiren reines schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol).

Eisen reduzirt die salpetersaure Silberauflösung nur bei Gegenwart freier Säure, das schwefelsaure Silberoxyd und das Chlorsilber aber auch im neutralen Zustande. Wird die salpetersaure Silberauflösung so lange mit dest. Wasser verdünnt, bis ein Tropfen reine Schwefelsäure keine Trübung weiter darin hervorbringt, und nun so lange eine oxydfreie Auflösung des Eisenvitriols hinzugegossen, bis kein Niederschlag sich mehr zeigt, so scheidet sich das Silber rein metallisch aus. Das Eisenoxydul entzieht dem Silberoxyd den Sauerstoff, und das Eisenoxydulsalz geht in Oxydsalz über, so daß jetzt in der über dem ausgeschiedenen Silberpulver stehenden Flüssigkeit schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Eisenoxyd aufgelöst enthalten ist. Die Silbersalpeterlösung muß deshalb sehr verdünnt seyn, damit kein Silbervitriol entsteht, der sonst die Ausscheidung des Silbers verzögert.

Das Silber ist unter allen weißen Metallen das weißeste und nimmt die schönste Politur an; in Ansehung des Glanzes wird es von keinem andern Metall, außer etwa dem polirten Stahl, übertroffen. Es kommt an Dehnbarkeit beinahe dem Golde gleich, wie das zarte Blattsilber und der feine Silberdraht beweisen. Ein Gran Silber kann so fein ausgedehnt werden, daß er eine Schale bedeckt, die eine Unze Wasser faßt, oder zu einem 400 Fuß langen Faden. Es ist zwar härter als Gold, wird aber vom Wasser angegriffen. Dem Kupfer steht es jedoch an Härte weit nach; es ist elastisch und hat, zumal wenn es mit etwas Kupfer versetzt ist, einen starken und angenehmen Klang. Das Silber ist völlig geschmack- und geruchlos. Sein spec. Gew. beträgt im geschmolzenen Zustande 10,474; wenn es gehämmert ist, dagegen 10,511. Sein Bruch ist hackig, seine Zähigkeit bedeutend. Das Silber ist zwar ziemlich strengflüssig, doch minder als das Gold; es kommt bei anfangender Weißglühhitze, die man ungefähr auf 452° R. schätzt, in Fluß. Der Glanz des flüssigen Silbers übertrifft noch den des Silbers im festen Zustande. Wenn es langsam erkaltet, so krystallisirt es in 4seitigen Pyramiden. Es gehört zu den sehr feuerbeständigen Metallen, so daß, nach Kunkels Beobachtung, es Monate lang im Flusse erhalten werden kann, ohne bemerkbaren Abgang zu erleiden. Bei einer sehr hohen Temper., z. B. im Focus des Brennspiegels, so wie in der mit Sauerstoffgas angefachten Flamme, geräth es aber ins Kochen und verflüchtigt sich in weißen Dämpfen, die eine darüber gehaltene Goldplatte versilbern.

Das Silber hat als ein edles Metall nur geringe Anziehung zum Sauerstoff. Es bleibt bei jeder Temperatur, so lange es fest ist, unter dem Luftzutritt unverändert. Beim Schmelzen an der Luft oder mit Salpeter nimmt es aber Sauerstoff auf und läßt ihn beim Erstarren wieder fahren. Schmilzt man Silber in einem Thontiegel und wirft man nach und nach in kleinen

Antheilen Salpeter darauf, nimmt dann nach einer halben Stunde den Tiegel aus dem Feuer und taucht ihn schnell ins Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, so entwickelt sich schnell mit Heftigkeit Sauerstoffgas und zwar bis zum 20fachen Volum vom Silber. Das Spritzen des Silbers beim Erstarren desselben rührt von dieser Sauerstoffgasentbindung her. Diese Sauerstoff-Absorption ist aber, wie Berzelius (Jahresbericht II. B. S. 142) bemerkt, wohl nicht anders anzusehen, als wie die Lösung von Sauerstoffgas in Wasser, welches letztere ersteres ebenfalls wieder fahren läßt, sobald es erstarrt.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Silber zu Silberoxyd kann bewerkstelligt werden, wenn man es durch einen Strom von Sauerstoff- und Wasserstoffgas bis zum Sieden erhitzt, es entzündet sich und verbrennt dann mit grünlichem Lichte, an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver (Silberoxyd) absetzend. Es verbrennt ferner durch einen starken elektrischen Schlag und, wenn es den Polen der galvanischen Säule ausgesetzt wird, zu Oxyd. Das Wasser wird von dem Silber aber nicht zersetzt, dagegen oxydirt es concentrirte Schwefelsäure in der Hitze, Salpetersäure aber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch; es bildet sich schwefelsaures und salpetersaures Silberoxyd. Von den übrigen Säuren greift blos die concentrirte Salzsäure und die bis zu einem gewissen Grad concentrirte Phosphorsäure das Silber in der Wärme an. Das reine Silberoxyd läßt sich durch Fällen einer Lösung des reinen salpetersauren Silberoxyds mit Ätzlauge oder Kalk- oder Barytwasser und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags darstellen. Wird eine noch kupferhaltige Silberlösung durch Ätzlauge präcipitirt, so ist ein deutlicher Geruch nach Blausäure zu bemerken. Das getrocknete Silberoxyd ist pulverförmig, besitzt eine graubraune oder bräunlicholivengrüne Farbe, ist geschmacklos und in Wasser in geringer Menge löslich, der Auflösung alkalische Eigenschaften ertheilend. Es gibt im Sonnenlicht Sauerstoffgas aus und wird schwarz; in hoher Temper. zerfällt es aber ganz in Sauerstoffgas und metallisches Silber. Es besteht aus 1 At. Silber und 1 At. Sauerstoff.

Mit Säuren bildet das Silberoxyd die Silbersalze. Diese sind meist farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie werden aber am Lichte sehr bald grau und allmählig immer dunkelfarbiger, endlich dunkelviolett, so daß sie im derben Zustande schwarz aussehen. In Wasser sind sie zum Theil löslich, zum Theil schwer- oder unlöslich. Die löslichen haben einen herben, widerlich metallischen Geschmack, wirken meistens ätzend und giftig. Ammoniak schlägt anfangs Silberoxyd daraus nieder, in einem Überschuß ist dieses aber leicht löslich; fixe Alkalien, alkalische Erden fällen reines Silberoxyd, kohlensaure Alkalien weißes kohlensaures Silberoxyd aus den Silberlösungen. Eine Auflösung der kurz vorher geglühten Phosphorsäure bringt in den Lösungen der Silbersalze einen weißen Niederschlag hervor, eben so verhalten sich auch die Auflösungen der vorher geglühten phosphorsauren Salze. Hat aber die Phosphorsäure eine längere Zeit gestanden, oder ist sie auf dem nassen Wege dargestellt worden, so bringt sie in den Silbersalzlösungen gar keine Fällung hervor; ihre Salze aber schlagen sie gelb nieder (s. Acidum phosphoric.)

Schwefelwasserstoffsäure und schwefelwasserstoffsaures Ammoniak scheiden aus den Silberlösungen schwarzes Schwefelsilber aus.

Durch letzteres Reagens wird noch $\frac{1}{128000}$ Silberoxyd mit schwach brauner Farbe angezeigt. Salzsäure und Chlorsalze (salzsaure Salze) fällen sie weiß, käßig; es entsteht noch bei $\frac{1}{512000}$ Oxyd eine nach 10 Minuten bemerkbare Opalisirung. Schwefelsaures Eisenoxydul ist ebenfalls ein sehr empfindliches Reagens auf diese Salze; es bringt noch bei $\frac{1}{128000}$ Oxyd nach kurzer Zeit eine leichte Trübung von sich ausscheidendem metallischem Silber hervor. Blausäure, Cyankalium und Cyaneisenkalium fällen sie weiß; arsenigsaure Alkalien gelb, die Auflösung der arsenigen Säure aber weiß. Von Gallustinktur werden sie gelbbraun präcipitirt, von vielen Metallen aber, z. B. Kupfer, Quecksilber ꝛc. und andern desoxydirenden Substanzen, als Phosphor, Kohle, Ameisensäure, Pflanzenextracte, Äther, ätherischen Ölen, von letzteren unter Lichteinfluß, metallisch niedergeschlagen. Die Verwandtschaft des Silberoxyds zu den Säuren ist größer, als die des Kupfer- und Zinkoxyds. Silberoxyd und Ammoniak verbinden sich leicht; es entstehen aus beiden Substanzen leicht zersetzbare, zum Theil gefährlich verpuffende Verbindungen. Dahin gehört das Bertholletsche Knallsilber, welches entsteht, wenn man das aus der Silbersalpeterauflösung mittelst Kalkwasser gefällte und gut ausgewaschene Silberoxyd mit Ätzammoniakflüssigkeit so lange (12—24 Stunden) am besten in einem Uhrglase kalt in Berührung stehen läßt, bis es eine schwärzliche Farbe angenommen hat, hierauf das Ammoniak abgießt und das Präparat, ohne es aus dem Glase zu nehmen, an der Luft trocknet. Beim Übergießen des Oxyds mit Ätzammoniak entsteht ein Geräusch, wie beim Löschen des Kalks mit Wasser. Nach einer andern Methode (Buch. Rep. XXVIII. B. S. 115) bildet sich dieses Produkt, wenn man eine Silberauflösung mit Salzsäure fällt, das erhaltene Chorsilber möglichst rein auswäscht, es dann in Ätzammoniakflüssigkeit auflöst und in die Auflösung kaustisches, in Alkohol aufgelöstes Kali und auch in Stückchen bringt, jedoch nur nach und nach, weil nach jedesmaligem Zusatz ein lebhaftes Aufbrausen erfolgt. Die Flüssigkeit, bald braun werdend, geht zuletzt in Schwarz über. Erfolgt auf Zusatz von einer neuen Quantität Kali kein Aufwallen mehr, so ist die Operation geendigt. Man verdünnt dann das Ganze mit Wasser und bringt es auf ein Filtrum, auf welchem das schwarze Knallsilber liegen bleibt. Bei dieser Erzeugung des knallenden Produkts findet eine Wasserzersetzung statt; das Oxygen desselben verbindet sich mit dem Silber zu Oxyd, das Hydrogen mit dem Chlor zu Salzsäure und das durch Kali ausgetriebene Ammoniak, in Berührung mit dem Silberoxyd kommend, verbindet sich damit und liefert das Knallsilber. Dasselbe kann, so lange es noch feucht ist, ohne alle Gefahr, wenn man möglichst vorsichtig zu Werke geht, vertheilt werden, und es ist am besten, es noch feucht und in kleinen Antheilen auf Stücke Fließpapier zu bringen. Das Knallsilber zersetzt sich durch geringe Veranlassungen, wie Berührung, Stoß, Reiben, Erwärmen oder Electricität augenblicklich unter heftiger, die Gefäße zerschmetternder Verpuffung, in metallisches Silber, in

Wasser und in frei werdendes Stickgas. Das einmal fertige Präparat verträgt durchaus keine weitere Berührung; selbst ein Tropfen Wasser, der von einer gewissen Höhe darauf fällt, macht es fulminirend; selbst im feuchten Zustande, wiewohl hier schwieriger, erfolgt dieselbe Zersetzung. Es besteht aus Ammoniak und Silberoxyd. Die Affinität des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff im Silberoxyd ist viel größer, als die des Wasserstoffs zum Stickstoff und des Sauerstoffs zum Silber; geringe Veranlassungen bewirken, daß sich die größere Affinität geltend macht; Wasser und Stickstoff nehmen dann durch das bei der Wasserbildung erzeugte Feuer einen sehr hohen Grad der Elasticität an.

Eine krystallisirte Verbindung aus Ammoniak und Silberoxyd scheidet sich aus der von dem Knallsilber bei der ersten Darstellungsmethode abgegossenen Flüssigkeit und aus jeder andern Auflösung des Silberoxyds in wäßrigem Ammoniak beim Aussetzen an die Luft, besonders beim Erhitzen, ab. Diese schwarzen, fast metallisch glänzenden, undurchsichtigen Krystalle verhalten sich ebenfalls, wie Knallsilber, explodiren aber noch leichter und heftiger als dieses, und schon beim Schütteln der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, erfolgt die heftigste Detonation. Die Versuche mit diesem fürchterlichen Kunstprodukte sind nur mit der größten Vorsicht und nur mit Quantitäten von 1—2 Gran anzustellen. Dem verewigten Wiegleb kostete es beinahe seine Augen, und Westrumb wurde auf längere Zeit durch den heftigen Knall desselben taub.

Die flüssige Verbindung des Silberoxyds in überschüssigem, wäßrigem Ammoniak ist farblos und setzt an der Luft krystallisirtes Knallsilber ab; in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, setzt sie eine dicke Lage metallisches Silber ab und enthält jetzt viel Sauerstoffgas im comprimirten Zustande. Ein anderes, minder gefährliches Knallsilber wird erhalten, wenn man die Silberauflösung mit Sauerkleesäure oder sauerkleesauren Salzen fällt. Das Produkt ist sauerkleesaures Silberoxyd, das nur in der Hitze verpufft.

Brugnatellis oder Howards Knallsilber, welches knallsaures Silberoxyd ist, wurde schon oben beim Cyan, als von der Knallsäure die Rede war, näher beschrieben.

Die feuerbeständigen Alkalien und die alkalischen Erden haben weder auf das metallische Silber noch auf das Silberoxyd irgend eine Wirkung, nur das siedende Barytwasser nimmt etwas Silberoxyd auf. Reines Silber wird von Salmiakauflösungen beim Zutritt der Luft fast gänzlich aufgelöst, wobei Chlorsilber in der Salmiakauflösung aufgelöst bleibt, daher werden silberne Löffel durch salmiakhaltige Mixturen angegriffen, zu welcher Einwirkung Kupfer nicht gegenwärtig zu seyn braucht. Das Chlorsilber wird durch Wasser gefällt, durch Abdampfen aber in Krystallen erhalten. Heißes Silber zersetzt Salmiakdämpfe (Vogel J. f. pr. Ch. II. 192). Mit dem Schwefel verbindet sich das Silber auf trocknem Wege sehr leicht, und eine Mischung aus Schwefel und Silber fließt im Feuer bei einer geringern Hitze, als bei der, bei welcher das Silber schmilzt. Der durch Hydrothions. mit Silberoxydsalzen erhaltene dun-

kelbraune Niederschlag ist ebenfalls Schwefelsilber. Silberne Geräthe, die an einem bewohnten Orte aufbewahrt werden, werden allmählig matt und schwärzen sich zuletzt, vermöge schwefelhaltiger Ausdünstungen. Noch schneller geschieht dieß bekanntlich, wenn man sie direkt schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen aussetzt. Solche Geräthe kann man leicht reinigen durch Ruß und Essig, oder noch besser mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon, oder auch mit Sauerkleesäure, Weinsteinrahm oder Alaun in Pulverform mit ein wenig Wasser. Silber verbindet sich beim Schmelzen leicht mit Phosphor zu Phosphorsilber. Dasselbe ist weißgrau, weich, spröde und krystallisirbar. Mit den Metallen bildet das Silber die Silberlegirungen, von denen die mit Kupfer unser gewöhnliches Arbeitssilber gibt, das Silber wird nehmlich deshalb mit Kupfer versetzt, weil dadurch das Silber härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Ein aus kupferhaltigem Silber verfertigter Kessel ist, um Salzauflösungen darin zu behandeln, einem aus reinem Silber verfertigten vorzuziehen, indem er nicht im Mindesten angegriffen wird. Das Arbeitssilber hat gemeiniglich eine weniger weiße Farbe, als das reine; durch einen größern Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich. Die Versetzung des Silbers mit Kupfer wird nach der Anzahl der Lothe von feinem Silber benennt; so heißt das Silber 14löthig, wenn in 16 Loth Arbeitssilber sich 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer befinden, 12löthig, wenn es nur 12 Loth Silber in 16 Loth enthält u. s. w. 16löthiges Silber zeigt reines Silber an. Zur vorläufigen Prüfung des vorkommenden Silbers bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht und enthalten 16 bis 1löthiges Silber; dieser ist eine feine schwarze Trappart, die man glatt geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so daß man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schließt dann von dem Striche der Probirnadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem zu prüfenden Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkommt, auf den Silbergehalt desselben. Zur weiteren Prüfung wird nun die Legirung nach der aufgefundenen Löthigkeit mit der erforderlichen Menge Blei zusammengeschmolzen und auf der Kapelle abgetrieben. Mit dem Quecksilber geht das Silber sehr leicht eine Verbindung ein; das Silber wird aber auch aus seiner Auflösung in Salpetersäure und aus andern Säuren durch das Quecksilber, welches dem Sauerstoff näher verwandt ist, als das Silber, metallisch gefällt. Schüttet man mehr Quecksilber in die Silberauflösung, als zur Niederschlagung des Silbers nöthig ist, so bleibt ein Theil des Quecksilbers unaufgelöst in der Flüssigkeit, amalgamirt nun das niederfallende metallische Silber, und bildet damit bei dem Ruhigstehen leicht zerbrechliche Krystallisationen oder sogenannte Vegetationen, die unter dem Namen Silberbäume oder Dianenbäume bekannt sind. Man stellt diese dar, wenn man einen

Theil Silber in so viel Salpetersäure, als nöthig ist, auflöst, dann die Auflösung mit 20 Th. W. verdünnt und in einem cylindrischen Glase über 2 Theilen metallischem Quecksilber ruhig stehen läßt. Indem die Salpetersäure nach und nach Quecksilber aufnimmt, läßt sie auch in demselben Verhältniß Silber fallen, welches sich während der Fällung mit einem Theil Quecksilber amalgamirt, an dieses hängen sich dann die andern Silbertheilchen an und bilden strauchähnliche Gewächse. Es kommt hiebei vorzüglich Alles darauf an, daß die angewandten Materialien gehörig rein sind, daß die Silberauflösung vollkommen gesättigt und gut mit destillirtem Wasser verdünnt sey, auch das Ganze ruhig stehe und durchaus nicht erschüttert werde.

Das in die dünnsten Blättchen gebrachte Silber (Argentum foliatum) wird noch zum Versilbern der Pillen gebraucht, enthält aber stets noch einen kleinen Rückhalt von Kupfer, daher die Auflösung desselben in Salpetersäure einen Stich ins Bläuliche zeigt. Sollte die blaue Farbe der Auflösung einen bedeutendern Kupfergehalt anzeigen, so ist ein solches Blattsilber zu dem erwähnten Zweck durchaus unbrauchbar. Ist das Silber mit Blei verunreinigt, so fällt bei der mit 60 Theilen destill. Wasser verdünnten, salpetersauren Auflösung auf Zusatz von Schwefelsäure weißes schwefels. Bleioxyd zu Boden. Ein Eisengehalt des Silbers wird in der salpeters. Auflösung durch Cyaneisenkalium angezeigt, auf dessen Zusatz eine blaue Farbe und dergleichen Niederschlag entsteht. Salpetersaures Silberoxyd s. oben bei Acidum nitricum. Schwefelsaures Silberoxyd bei Acid. sulphur. Chlorsilber findet bei Chlor eine Stelle.

Arsenicum. Arsenik. Arsen.

Das Arsenikmetall findet sich 1.) gediegen als Scherbenkobalt, Fliegenstein in schwarzen schweren Massen mit schiefrigem Bruch; 2.) mit Sauerstoff verbunden, als arsenige Säure entweder in dünnen, büschelförmigen, auseinander laufenden Nadeln oder gewöhnlicher als ein weißer Sand; 3.) in Verbindung mit andern Metallen und mit Schwefel, nehmlich mit Eisen zu Mißpickel, Arsenikkies, mit weniger Eisen und etwas Silber als Weißerz und als gelber und rother Schwefelarsenik.

Das metallische Arsenik wird durch Glühen des Arsenikkieses in röhrenförmigen Retorten dargestellt, wo das Metall sich sublimirt und Schwefeleisen zurückbleibt. Aus der arsenigen Säure (weißem Arsenik) kann es durch Reduktion derselben mit Kohle oder schwarzem Fluß gewonnen werden. Man vermengt die arsenige Säure mit Kohle, oder macht sie mit Leinöl zu einem dicklichen Brei an und erhitzt dann das Gemenge in einer gläsernen Retorte oder Röhre so lange, bis sich nichts mehr sublimirt. Die Retorte wird dann zerschlagen, und das Sublimat herausgenommen; durch eine nochmalige Sublimation mit wenig Öl sind die Arsenikmetalle vollkommen rein darzustellen. Nach Boutigny (J. d. Ch. med. VIII. 446) reduzirt man die arsenige S. durch Rothglühen derselben mit einem Gemenge von 16 Th. kohlens. Natr.

und 16 Th. Kohle, welches in einer engen Röhre geschieht, die an dem Theile, wo sich das Arsenmetall anlegen soll, mit einem Lutum von Bolus und Ziegelmehl beschlagen ist. Durch die Wärmecapacität des Lutums erhitzt sich dieser Theil weniger, wodurch sich der Dampf lieber an die Glasfläche anlegt. Die Reduktion der arsenigen Säure läßt sich auch auf die Weise ausführen, daß man ein Gemenge von 1 Theil arseniger Säure mit 3 Th. schwarzem Fluß in einen Tiegel bringt, über diesen einen andern stürzt und beide mit Thon verstreicht. Die Tiegel werden darauf in ein darnach eingeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, daß der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt ist, und dann wird der untere Theil in Rothglühhitze gebracht; das Metall legt sich im obern Schmelztiegel an. Die arsenige Säure wird von Kohle, von fetten Ölen und von schwarzem Fluß (vermöge seines Kohlengehalts) in hoher Temperatur desoxydirt, und das dabei reducirte Metall in Dampf verwandelt, welcher sich im kältern Theile des Apparats verdichtet. Die sich aus dem Sauerstoff der Säure und dem Kohlenstoff bildende Kohlensäure (und Kohlenoxydgas) entweicht gasförmig.

Das Arsenikmetall, welches Kastner, um es von der arsenigen Säure zu unterscheiden, welche im gemeinen Leben gewöhnlich Arsenik genann wird, mit dem Namen Arsen bezeichnet, besitzt eine bleigraue Farbe, einen starken Metallglanz, ein blättriges Gefüge und ein sp. G. von 5,95 (nach Bergmann von 8,31). Es ist unter allen Metallen das flüchtigste; es verdampft schon vor dem Glühen bei 144° R., kann aber doch unter einem starken Druck in Fluß gebracht und dann in Formen ausgegossen werden. Es leitet nach Aussage Döbereiners (S. d. Handbuch der pharm. Chemie S. 64) die Electricität nicht, ist auch nicht magnetisch, sondern vernichtet selbst den Magnetismus der mit ihm verbundenen Metalle. Das Arsen ist sehr spröde, aber nicht sehr hart, läßt sich daher leicht pulvern, wobei aber wegen der entstehenden Wärme die Verwandtschaft zwischen dem Sauerstoff der Luft und dem Metalle so sehr steigt, daß sich dieses bisweilen entzündet, daher man es nur in geringer Menge auf einmal pulverisiren und heftiges Stoßen, so wie Anfeuchten mit Wasser, vermeiden muß. Ein charakteristisches Kennzeichen des Arsens ist der eigenthümliche knoblauchartige Geruch, den er, wenn er an der Luft erhitzt (wo er sich in weißen Dämpfen verflüchtigt) oder auf glühende Kohlen geworfen wird, verbreitet. Dieser Geruch kommt bloß dem metallischen Arsen zu; denn obgleich der weiße Arsenik auf glühenden Kohlen denselben Geruch gibt, so rührt dies doch daher, daß er durch die Kohle zu Metall reduzirt wird und als solches sich verflüchtigt. Der Geruch entsteht nur in dem Momente, wo das Arsen als Gas sich mit dem Sauerstoff verbindet. Wird die arsenige Säure in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt sie sich, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten. Man muß sich hüten, die Arsenikdämpfe einzuathmen, da sie sehr schädlich auf den Organismus wirken. Indessen bemerkt Berzelius, daß er manchmal im Zimmer eine Luft voll von Arsenik-Geruch gehabt habe, ohne doch irgend eine Wirkung davon zu verspühren; so ist auch die Luft um die Silberhütten in der Nähe von Freiberg

ganz stark nach Arsenik riechend, ohne daß schädliche Wirkungen davon bei den Arbeitern verspürt werden, welche beinahe alle Tage dieser Atmosphäre ausgesetzt sind.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bisweilen bloß auf seiner Oberfläche, indem diese pfauenschweifig anläuft, zuweilen auch ganz, dabei zu einem schwarzen Pulver zerfallend, welches man für ein Suboxyd oder auch für ein Gemenge von Metall und arseniger Säure halten kann, indem es, in einer Röhre gelinde erhitzt, in arsenige Säure und Metall zerfällt. Bei starker Hitze entzündet es sich und brennt mit blaßblauer Farbe zu arseniger Säure. Wird es mit Wasser gekocht, so oxydirt sich auf Kosten desselben das Arsen zu arseniger Säure, die sich auflöst, und ein braunes Pulver, Wasserstoffarsenik, scheidet sich, in der Flüssigkeit schwimmend, ab. Bleibt Wasser längere Zeit über metallischem Arsen stehen, so nimmt es einen Theil desselben als arsenige S. an sich, und das Wasser nimmt giftige Eigenschaften an. Es gibt 2 hinlänglich bekannte Verbindungen des Arsens mit dem Sauerstoffe, welche beide zu der Klasse der Säuren gehören, nehmlich die arsenige Säure und die Arsenikſäure. Das Arsen wird durch die Einwirkung der meisten wässerigen Säuren oxydirt; da aber das entstandene Oxyd (arsenige S.) sich nicht mit den Säuren zu Salzen verbindet, so gibt es keine dergleichen Salze, die Arsenikoxyd als Basis enthalten. Die ätzenden Alkalien haben keine Einwirkung auf das Arsen, nur bei lange fortgesetztem Kochen damit, bei Zutritt der Luft, lösen sie etwas davon als arsenige Säure auf.

Mit dem Salpeter verpufft das Arsen, wie andere Metalle und verwandelt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure in vollkommene Arsenikſäure, welche mit dem Kali des Salpeters in Verbindung tritt. Eine noch heftigere Verpuffung erfolgt, wenn man 3 Th. chlorsaures Kali mit 1 Th. gepulvertem Arsen vermengt und das Gemenge auf einem Ambos mit dem Hammer schlägt, wo ein heftiger, von einer lebhaften Flamme begleiteter Knall entsteht. Mit dem Schwefel verbindet sich das Arsen zu mehreren Schwefelungsstufen, von denen die Natur 2 liefert, nehmlich rothen und gelben Schwefelarsenik. Von dem Schwefelkalium wird es ebenfalls aufgenommen. Phosphor und Arsen vereinigen sich leicht zu Phosphorarsenik, wenn beide in einer Retorte zusammengeschmolzen werden. Auch Chlor und Arsen gehen eine Verbindung ein. Das Arsenikmetall verbindet sich mit den meisten metallischen Substanzen; die Metallgemische, welche es mit denselben darstellt, sind gewöhnlich sehr schmelzbar. Mit dem Wasserstoff bildet das Arsen eine feste und eine gasförmige Verbindung. Letztere, das Arsenikwasserstoffgas, entsteht, wenn 4 Th. Zink und 1 Theil arsenige Säure mit verdünnter Schwefelsäure übergossen werden, oder beim Einwirken der Arsenikſäure auf Zink, oder beim Zusammenbringen von Arsenikkalium oder arsenikhaltigem Antimon-Kalium mit Wasser. Es ist ein farbloses Gas, ohngefähr halb Mal so schwer, als atmosphärische Luft, von ausnehmend widrig-stinkendem Geruch, Eckel er-

regend; es wirkt, selbst in Verbindung mit viel atmosphärischer Luft eingeathmet, höchst giftig und tödtet unter den fürchterlichsten Schmerzen. Vom Wasser wird dieses Gas nur wenig verschluckt und röthet die Lakmustinktur nicht. Es verbrennt, wenn man ihm in Berührung mit der atmosphärischen Luft ein angezündetes Licht nähert, mit blaulichweißer Flamme zu Wasser und arseniger Säure, unter Absatz von braunen Flocken. Es besteht aus gleichen At. Wasserstoff und Arsen. Arsenikwasserstoffgas kann sich auch in dunkeln und feuchten Zimmern erzeugen, wenn sie mit einer arsenikhaltigen Farbe angestrichen sind. Die arsenige Säure der mit thierischem Leim angerührten Farbe wird zum Theil allmählig in die genannte Gasart umgewandelt, was man an solchen Orten schon durch den knoblauchartigen Geruch bemerkt.

Arsenige Säure (Acidum arsenicosum) bildet sich beim Verbrennen des Arsens an der Luft. Die im Handel vorkommende arsenige Säure, der weiße Arsenik wird im Großen als Nebenprodukt beim Rösten der Kobalterze gewonnen. Diese Erze werden in einem besonders eingerichteten gewölbten Ofen, an welchem ein langer, hin und her gekrümmter bretterner Rauchfang (Giftfang) angefügt ist, geröstet. Der binnen der Röstung in Dämpfe verwandelte Arsenik setzt sich, Sauerstoff aus der Luft aufnehmend, als arsenige Säure in dem Rauchfang an; der leichteste Theil steigt am höchsten auf, hat die Gestalt eines Staubes und heißt Giftmehl; der untere Theil aber, der dem Feuer am nächsten ist, bildet eine dichtere Masse. Das erhaltene Produkt (der weiße Arsenik) wird, da es gewöhnlich grau gefärbt erscheint und auch andere Verunreinigungen enthält, einer nochmaligen Sublimation mit einem Zusatze von Pottasche in eisernen Kolben, die mit dergleichen Helmen bedeckt sind, unterworfen. Der so gewonnene weiße Arsenik hat ein fest durchsichtiges, glasartiges, krystallinisches Ansehen, verliert dieses jedoch allmählig in Berührung mit der Luft, wird dann von außen undurchsichtig, eine weiße, porcellanartige Masse darstellend, die nur noch in ihrem Innern beim Zerschlagen die verglaste Beschaffenheit zeigt.

Der weiße Arsenik ist eins der heftigsten Gifte, das schon in kleiner Dosis tödtlich wirken kann. Es ist daher die größte Vorsicht bei seiner Behandlung zu beobachten. Sein Geschmack ist anfangs herbe und etwas scharf metallisch, hintennach süßlich. Bei Zutritt der Luft, wie auch in verschlossenen Gefäßen läßt sich die arsenige Säure unverändert sublimiren; doch bedarf sie zur Verflüchtigung etwas größere Hitze, als das reguliniſche Arsen; bei langsamer Verflüchtigung schießt sie in Krystallen an. Sie verbreitet, auf glühende Kohlen geworfen, zwar ebenfalls den eigenthümlichen Geruch des Arsens, aber nur, wie schon oben erwähnt wurde, indem sie durch die Kohle zu Metall reduzirt wird, und dieses als Dampf wieder verbrennt. Bei einer plötzlich angebrachten Hitze, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, schmilzt sie zu einem nach dem Erkalten durchsichtigen Glase von 3,73 sp. G., wogegen die durch Einwirkung der Luft undurchsichtig gewordene arsenige Säure nur ein sp. G. von 3,69 hat. Die arsenige Säure ist im Wasser schwer auflöslich;

um bei gewöhnlicher Temperatur eine gesättigte Auflösung zu erhalten, muß das Wasser lange mit einem Überschuß von feingepulvertem Arsenik unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen werden. Von der durchsichtigen, glasartigen, arsenigen Säure löst sich bei + 12° R. ein Th. in 103 Th. Wasser, bei der Kochhitze in 10 Th. Wasser auf; erkaltet die letztere Auflösung bis auf 12° R., so enthält sie in 56 Theilen noch einen Theil arsenige Säure aufgelöst, der übrige Antheil der Säure hat sich wieder ausgeschieden. Die Auflösung röthet Lakmuspapier schwach. Ginbourt (s. Geigers Magazin d. Pharmac. B. 15. S. 121) gibt an, daß die undurchsichtig gewordene Säure im Ganzen auflöslicher, als die durchsichtige glasartige sey. Saladin (s. Repert. 37. B. S. 283) will gefunden haben, daß die arsenige Säure bei der Destillation mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werde, und sich davon Spuren im Destillate vorfinden. Berzelius (s. Jahresbericht. 6. B. S. 92) glaubt aber, daß bei der Destillation keine arsenige Säure mit den Wasserdämpfen übergehe, und daß eine Lösung davon, in einem offenen Gefäße bei Siedhitze abgedampft, wieder dasselbe Gewicht arseniger Säure zurückläßt, wenn man einen durch das Aufspritzen der Tropfen möglichen Verlust vermieden hat. Wird aber die Flüssigkeit in einer Retorte destillirt, so möchte selten einer mechanischen Überführung vorgebeugt werden können, die in diesem Falle theils durch Spritzen, theils durch Heraufkriegen der Flüssigkeit an dem Glase vor sich geht, wie man so oft zu sehen Gelegenheit hat; um ein völlig reines Destillat zu erhalten, muß man es fast umdestilliren. Nach Krüger (Kastn. Archiv II. S. 473) nimmt die glasartige Säure, indem sie ihre Durchsichtigkeit verliert, Wasser aus der umgebenden Luft auf, wodurch ihr Gewicht sich um $\frac{1}{103}$ vermehrt. Alkohol löst von der arsenigen Säure nur wenig auf; in der Kochhitze ungefähr den achtzigsten Theil seines Gewichts. Mit den Basen bildet sie die arsenigs. Salze; ihre Verwandtschaft zu den Basen ist aber nur gering; denn diese Salze werden schon zum Theil von der Kohlens. zerlegt. Arsenigsaures Kali entsteht, wenn man in Ätzlauge arsenige Säure auflöst; es ist eine gelbe, klebrige, eckelhafte Verbindung, die beim Erkalten hart und spröde wird und früher den Namen Arsenikleber führte. Das arsenigsaure Kali ist im sehr verdünnten Zustande unter dem Namen Fowlers Arsenikfolution officinell. Sie wird bereitet, indem einfach kohlensaures Kali und gepulverte arsenige Säure, von jedem 64 Gran, in 6 Unzen dest. Wasser durch Digestion gelöst werden; der Lösung setzt man dann eine halbe Unze Spirit. Angelic zu, und fügt noch so viel destill. Wasser bei, daß das Ganze genau 12 Unzen beträgt. Ätzammoniakflüssigkeit löst mit Hülfe der Wärme die arsenige Säure auf; werden nach Wenzel (S. dessen Verwandtschaftslehre, ält. Ausg. S. 379) zu wiederholtenmalen über arsenige S. 20 Th. einer nicht allzustarken völlig luftleeren Ätzammoniakflüssigkeit abdestillirt, dann zuletzt, wenn alles Flüssige übergegangen ist, das Feuer so stark vermehrt, daß der Bauch der Retorte zusammen zu sinken anfängt, so sublimirt sich nur ein überaus kleiner Theil des weißen Arseniks im Halse der Retorte, während der übrige Antheil so feuerbeständig geworden ist, daß

er vor dem Löthrohre in eine ganz weiße, undurchsichtige, porcellanartige Masse zusammenfließt.

Wenzel behauptet, daß dieser figirte Arsenik, nachdem er einige Tage gelegen, Risse bekommen habe, gleich dem sich an der Luft löschenden Kalke, und daß er mit selbst bereitetem Bleiglase zusammengeschmolzen bei der nachherigen Reduktion mit schwarzem Fluß ein Metall gegeben, das, auf der Kapelle abgetrieben, reines Silber zurückgelassen habe. Scheele bemerkt hiebei, daß, da der Salmiakgeist fast stets etwas Kalk mit sich führt, vielleicht dieser beim Arsenik zurückbleiben und ihn figiren könne. Ob aber das Arsen sich wirklich in Silber verwandeln lasse, ist eine Frage, die man weder mit Ja noch mit Nein beantworten kann. Mit Kalkerde bildet die arsenige Säure eine weiße, in Wasser unlösliche Verbindung, welches auch mit der Baryt- und Strontianerde der Fall ist. Die arsenigsaure Kalkerde ist aber in überschüssig zugesetzter arseniger und andern Säuren, nicht aber in überschüssigem Kalkwasser und andern fixen Alkalien wieder auflöslich, es sey denn, die Flüssigkeit enthalte zugleich Ammoniak oder Ammoniaksalze, in welchem Fall der Niederschlag wieder verschwindet. Der weiße Arsenik kann mit Kieselglas verbunden werden; er benimmt vermöge seines Sauerstoffgehalts dem gemeinen grünen Glase die Farbe und macht es weiß. Ein dergleichen arsenikhaltiges Glas wird an der Luft undurchsichtig. Nach Pelletiers Untersuchung ist aber Glas, zu dessen Bereitung Arsenik genommen worden ist, dennoch arsenikfrei, wenn es gehörig erhitzt wurde. Die arsenige S. läßt sich mit allen den Metallen zusammenschmelzen, mit welchen das Arsen eine Verbindung eingeht. Sie setzt dabei ihren Sauerstoff an einen Theil des Metalls ab, oxydirt denselben und geht nun als metallisches Arsen mit dem übrigen Metalle eine Verbindung ein. In einigen Fällen entbindet sich auch der Sauerstoff der ars. S. dabei gasförmig. Die Metalloxyde werden von ihr in arsenigsaure Metalloxyde verwandelt. Das Scheelische Grün ist arsenigsaures Kupferoxyd. Es wird dargestellt, wenn eine Kupfervitriollauflösung mit einer Auflösung von Pottasche und arseniger Säure niedergeschlagen wird. Das Produkt, welches entsteht, wenn arsenige Säure mit gleichen Theilen essigsaurem Kali destillirt wird, ist schon oben beim essigsaurem Kali beschrieben worden. Sowohl fette Öle, als flüchtige Öle verbinden sich unter Verbreitung eines äußerst widrigen Geruchs bei der Siedhitze mit der arsenigen Säure. Die organischen Stoffe gehen, wenn sie in eine Auflösung der arsenigen Säure getaucht werden, nicht in Fäulniß über. Selbst auf Leichname scheint die arsenige Säure auf gleiche Weise zu wirken; denn man hat beobachtet, daß die Cadaver der mit Arsenik getödeten Personen nicht in Fäulniß übergegangen waren.

Mit Weinstein erzeugt die arsenige Säure ein dem Brechweinstein analoges und mit diesem isomorphes Doppelsalz. Nach Duflos (dessen Handbuch der pharmac. Praxis. 1835. S. 159) ist es daher nicht möglich, aus arsenikhaltigem Brechweinstein die arsenige Säure durch Digeriren des Salzes mit überschüssigem Antimonoxyd zu entfernen.

Die arsenige Säure besteht aus 75 Arsen und 25 Sauerstoff; sie ist demnach zusammengesetzt aus 1 Doppelatom Arsen und 3 At. Sauerstoff.

Der weiße gepulverte Arsenik hat die größte Ähnlichkeit mit gestoßenem Zucker; er kommt zum großen Theil in diesem Zustande in den Handel, ist dann aber selten rein, sondern fast immer mit Kalk, gemahlenem Gyps oder Schwerspath vermengt. Auch unter dem ganzen Arsenik sollen zuweilen Stücke Schwerspath, mit Schwerspath- und Gypspulver bestreut, vorkommen. Diese Verunreinigungen bleiben, da sie feuerbeständig sind, beim Glühen des weißen Arseniks in einem Schmelztiegel zurück.

Arsenikſäure (Acidum arsenicum) entsteht, wenn die arsenige Säure noch 2 At. Sauerstoff aufnimmt. Dieß geschieht, wenn man ein Gemenge aus 2 Theilen Salzsäure von 1,20 sp. G., 8 Th. arsenige Säure und 24 Th. Salpetersäure von 1,25 aus einer gläsernen Retorte, bis es die Consistenz eines Syrups erhalten, destillirt, die Flüssigkeit dann in einem Schmelztiegel vollends bis zur Trockne verdunstet und die trockne Säure wenige Minuten zur Verjagung aller anhängenden Salpetersäure schwach glüht, worauf die Arsenikſäure als eine milchweiße wasserfreie Masse zurückbleibt. Die Arsenikſäure ist im Äußern der arsenigen Säure ähnlich; ihr spec. Gew. beträgt 3,391. Sie ist anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann aber sehr scharf und sauer; sie ist eine der stärkeren Säuren, und treibt, durch Wärme unterstützt, alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen aus. Sie ist sehr feuerbeständig, kommt bei schwacher Rothglühhitze in Fluß, ohne sich zu verflüchtigen, zerfällt aber in starker Rothglühhitze unter Verflüchtigung in Sauerstoffgas und arsenige Säure. Aus der Luft zieht die Arsenikſäure Wasser an; bei der gewöhnlichen Temperatur löst sich die wasserfreie Säure beim Übergießen mit Wasser theilweise auf, ein weißes Pulver zurücklassend, welches sich aber bei fortdauernder Berührung mit Wasser zuletzt ohne Rückstand auflöst. Von kochendem Wasser wird sie leicht aufgelöst, und die Säure bleibt aufgelöst, wenn auch ein beträchtlicher Theil des Wassers verdunstet wird. Vogel (Kastn. Arch. IX S. 319) fand, als er die Auflösung der Säure durch gelindes Abdampfen so weit concentrirte, daß sie etwas feste Säure absetzte, daß 100 Th. Säure in 40½ Th. Wasser auflöslich sind, wobei die Auflös. ein sp. G. von 2,550 hat und 0,71 ihres Gewichts wasserfreie Arsenikſäure enthält; diese Auflösung zieht noch Feuchtigkeit aus der Luft an. Die wässerige Säure hat einen stark sauern, kaustischen, metallischen Geschmack und röthet das Lakmus stark. Elsner (Schweig. Jahrbuch. XX. 1827. S. 348) fand, daß die Auflösung der Arsenikſäure durch Zucker roth gefärbt wird. Diese Flüssigkeit hatte mit dem Himbeersaft die größte Ähnlichkeit, wenn die Arsenikſäure in etwas concentrirter Form angewendet wurde; ihre Farbe verliert aber bald die Reinheit, und wird braunroth, ohne daß jedoch die Flüssigkeit von ihrer Klarheit verliert.

Die Salze, welche die Arsenikſ. mit den Basen bildet, sind in ihrer Form ganz den phosphorsauren Salzen ähnlich. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß, wenn sie auf Kohlen vor dem Löthrohr erhitzt worden, sie einen starken

Knoblauchgeruch ausstoßen und, mit Kohlenpulver gemischt und in einer Glasröhre geglüht, metallisches Arsen geben. Schwer- und Strontianerde sollen nach Moretti eine größere Verwandtschaft zur Arsenikſäure als zur Schwefelſäure haben, im Allgemeinen steht aber die Arsenikſäure in der Verwandtschaft zu den Basen der Schwefels., Salpeters., Salzſäure ꝛc. auf dem nassen Wege nach; daß sie auf trocknem Wege wegen ihrer Feuerbeständigkeit den andern Säuren mit Ausnahme der Phosphors. vorgeht, ist schon vorhin erwähnt worden. Die arsenikſaure Baryterde (aus arsenikſ. Kali und salpeters. Baryt erhalten) gibt mit Traganthschleim zu Pasten gemacht nach Osan einen Leuchtstein, welcher im Dunklen ein der glühenden Kohle ähnliches Licht verbreitet.

Das Arsen kann mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, weil die bestimmten Verbindungen, welche beide Substanzen mit einander bilden, im geschmolzenen Schwefel auflöslich sind. Man kennt jedoch 4 Verbindungsstufen des Schwefels mit dem Arsen in bestimmten Verhältnissen, nehmlich:

1.) Schwarzes Schwefelarsen, welches aus der rothen Schwefelungsstufe (Realgar) durch Digestion mit Ätzlauge entsteht, wo es als ein schwarzbräunliches Pulver zurückbleibt.

2.) Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandrat, (Arsenicum rubrum.) Man erhält diese Verbindung, wenn Schwefel mit metallischem Arsen oder mit arseniger Säure im Überschuß zusammengeschmolzen wird, oder wenn 1 Theil arsenige Säure mit $\frac{1}{4}$ Schwefel genau gemengt in einen Kolben geschüttet und im Sandbad erhitzt wird. Im obern Theil des Glases findet sich ein lockerer gelber Anflug, und darunter ein festeres Sublimat von rother Farbe, welches der rothe Arsenik ist. Bei Anwendung der arsenigen S. zur Darstellung des Schwefelarsens verbindet sich der Sauerstoff der Säure mit einem Theil Schwefel und entweicht als schwefligsaures Gas, während nun der übrige Schwefel mit dem hergestellten Metall eine Vereinigung eingeht. Im Großen wird er durch Destillation des Schwefelkies mit Arsenikkies erhalten. Der rothe Schwefelarsenik kommt auch natürlich und krystallisirt vor; man findet ihn gewöhnlich in vulkanischen Gegenden, jedoch auch in den uranfänglichen Gebirgen, wie in Sachsen, Böhmen ꝛc. Der künstliche rothe Schwefelarsenik ist eine rothe, sich ins Braune neigende, feste, zusammenhängende Masse von muschlichem Bruch, die zerrieben ein pomeranzengelbes Pulver gibt. Dieses dient zugleich, um es von dem natürlichen Zinnober zu unterscheiden, dessen Pulver lebhaft roth ist. Es ist sehr weich und läßt sich durch den Druck mit dem Nagel zerbrechen; sein Bruch ist muschlig. Vor dem Löthrohre wird es ganz verflüchtigt, unter Verbreitung eines schwefligknoblauchartigen Geruchs; durchs Reiben erhält es Harzelectricität. An der Luft entzündet, verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure. Salpetersäure wandelt das Arsenik darin in Säure um, unter Absatz von Schwefel. Es besteht aus 70,04 Arsen und 29,96 Schwefel; ist

demnach zusammengesetzt aus 1 At. Arsen und 1 At. Schwefel. Es wird in der Malerei gebraucht, kommt auch zu dem sogenannten weißen indischen Feuer, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefelblumen und 2 Th. rothes Schwefelarsen genau gemengt und entzündet wird. Es löst sich in Ätzlauge und Ammoniakflüssigkeit auf.

3.) Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment (Arsenicum citrinum). Diese Verbindung läßt sich nicht durch Zusammenschmelzen des Arsens oder der arsenigen Säure mit Schwefel, sondern nur durch Sublimation aus einem Gemenge beider Substanzen bereiten. Die Darstellung desselben im Großen geschieht dadurch, daß man einen Theil Schwefel und 2 Theile arsenige Säure in Sublimirgefäßen erhitzt. Ein Theil Schwefel wird ebenfalls hiebei oxydirt, und der übrige sublimirt sich mit dem hergestellten Metall zu Schwefelarsenik. Auch auf dem nassen Wege erzeugt sich diese Verbindung, wenn man eine Auflösung der arsenigen Säure im Wasser, am besten mit einem Zusatze von Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas, niederschlägt. Der Niederschlag, der ebenfalls auch gebildet wird, wenn man in die Auflösung der arsenigen S. aufgelöstes Schwefelkalium vorsichtig zutröpfelt (ein Überschuß davon löst den Präcipitat wieder auf) ist schön zitronengelb und in verdünnten Säuren Salpetersäure ausgenommen, die ihn zersetzt, unauflöslich. Der gelbe Schwefelarsenik findet sich auch gebildet in der Natur, z. B. in Ungarn, der Moldau, Siebenbürgen, häufig in Begleitung des rothen Schwefelarsens. Er scheint mehr den Flötzgebirgen, als den uranfänglichen Gebirgen anzugehören. Wenn er ein blättriges Gefüge hat, so werfen die Blättchen einen goldgelben Schein zurück. Diese Blättchen sind halbdurchsichtig, sehr weich und sogar biegsam, lassen sich daher auch leicht trennen. Der künstlich bereitete Schwefelarsenik bildet zitronengelbe Massen, der feinste heißt Königsgelb. Er besteht aus 62 Arsen und 38 Schwefel; ist daher zusammengesetzt aus 2 At. Arsen und 3 At. Schwefel. In den Eigenschaften kommt er mit dem rothen Schwefelarsen überein; er dient ebenfalls als Malerfarbe, dann auch in der Färberei, bei der Auflösung des Indigs, wo er als desoxydirendes Mittel wirkt. Eine Auflösung des Schwefelarsens in Ätzlauge oder gebranntem Kalk war ehemals unter dem Namen Würtemberger Weinprobe in den Apotheken aufgenommen. Sie diente zur Entdeckung des Bleis, ist aber als ein sehr unsicheres Reagens jetzt nicht mehr im Gebrauch.

Eine 4te Schweflungsstufe ist noch diejenige, welche durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arsenikfäure mit Schwefelwasserstoffgas entsteht. Sie ist aus 2 At. Arsen und 5 At. Schwefel zusammengesetzt und dem Ansehen nach nicht von der 3ten Schweflungsstufe des Arsens zu unterscheiden.

Das Schwefelarsen wirkt ebenfalls giftig, nur nicht so heftig, als die arsenige Säure. Nach Guibourt löst sich das künstliche Auripigment des Handels größtentheils im kochenden W. auf, und Decourdemanche (Buch. Repert. 27. B. S. 102) fand, daß selbst der käufliche Realgar, so wie das

Operment, arsenige Säure an das Wasser abgibt. Pfaff (in seinen Mittheilungen. I. 3. u. 4. p. 50) erhielt aus 10 Gran in 20 Drachm. dest. W. gelöster, arseniger Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas 13 Gran getrocknetes Schwefelarsen; dieses wurde in einem Glas mit warmem, aber nicht mehr kochendem Wasser übergossen, mit möglichstem Ausschluß der Luft stark geschüttelt, 8 Tage lang stehen gelassen, das W. darauf filtrirt und abgeraucht. Es blieb ein schwärzlicher Rückstand, der in W. wieder aufgenommen und mit etwas Salpetersäure versetzt, mit Chlorbaryum einen Niederschlag von Schwerspath, mit salpeters. Silber-Ammoniak einen gelben, mit Kalkwasser einen weißen Niederschlag gab. Durch noch 2maliges Auskochen mit Wasser verlor es in Allem 3½ Gran; die beiden letzten Auskochungen hinterließen beim Verdampfen arsenige Säure. Das übrige Schwefelarsen gab nun an neue Mengen W. nichts mehr ab. Es bildet sich demnach aus dem Schwefelarsen auf Kosten des Wassers arsenige Säure. Pfaff fand das sogenannte Königsgelb aus Kalk, Schwefelarsen und Schwefel bestehend, es tritt an Wasser arsenige S. ab, von der es ungewiß bleibt ob sie gebildet vorhanden, oder erst durch das Wasser erzeugt worden sey. Der Arsenik gibt 3 Reihen von Schwefelsalzen, die Berzelius (Jahresber. 6 S. 194) beschrieben hat.

Arsenikpulver verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas mit röthlichweißem Lichte zu Chlorarsenik. Wenn 1 Theil arsenige Säure 3 Theile Kochsalz und 1½ Theile rothgebrannter Eisenvitriol mit einander vermengt der Destillation ausgesetzt werden, so geht eine dickliche, durchsichtige, braune Flüssigkeit über, und nebst dieser eine dünnere, gelbe und durchsichtige Flüssigkeit, in welcher jene zu Boden sinkt. Die dickere Flüssigkeit nennt man Arsenikbutter, die dünnere Arsenikol. Beide sind Verbindungen des Chlors mit Arsen. Es entsteht gleichfalls Chlorarsen, wenn man metallisches Arsen mit dem doppelten Gewicht Quecksilbersublimat vermischt aus einer Retorte destillirt, oder wenn man arsenige Säure in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche schüttet und kurze Zeit stehen läßt. Das Chlorarsen stößt an der Luft einen weißen Rauch aus, erleidet mit wenig Wasser gemischt keine Veränderung, läßt aber bei Zusatz von mehr Wasser arsenige Säure fallen. Es löst bei gelinder Wärme Phosphor auf, ohne dadurch leuchtend zu werden und setzt ihn in der Kälte fast ganz wieder ab.

Die vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung des Arseniks sind: 1.) Das Schwefelwasserstoffgas oder die Hydrothionsäure. In der wässerigen Auflösung der arsenigen Säure entsteht beim Hineinleiten dieses Gases sogleich eine gelbe Farbe, die bei einer concentrirten Auflösung der arsenigen S. mehr orangegelb ausfällt und erst bei weiterer Verdünnung ins zitronengelbe übergeht. Die Flüssigkeit trübt sich allmählig und nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen oder beim Gefrieren des Wassers, scheidet sich der Schwefelarsen als ein gelbes Pulver aus. Setzt man zu der Auflösung

der arsenigen Säure etwas Salz- oder Weinsteinsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag sogleich. Daher kann auch die Hahnemannische Probeflüssigkeit benutzt werden, die wegen ihres Gehalts an Weinsteinsäure die Abtrennung des Niederschlags befördert, jedoch den Nachtheil hat, daß sie die Flüssigkeit bedeutend verdünnt. Derselbe Niederschlag wird auch in den sauren Auflösungen der arsenigsauren Salze durch dieses Reagens erzeugt; er ist in schwefelwasserstoffs. Schwefelammonium, so wie in einer Auflösung von reinem Kali und Ammoniak, ja selbst in einer Auflösung von kohlensaurem Kali leicht auflöslich. Schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gibt in einer Auflösung der arsenigen Säure, eben so in den neutralen Auflösungen der arsenigsauren Salze keinen Niederschlag; durch eine verdünnte Säure wird indessen gelbes Schwefelarsen daraus gefällt. Nach den Versuchen Buchners jun. (an öfters angeführtem Ort) bringt Schwefelwasserstoffgas in einer höchst verdünnten Auflösung, die nur $\frac{1}{256000}$ arsenige Säure enthält und mit etwas Salzsäure versetzt ist, nach einer Minute noch einen schwachen gelblichen Schiller hervor, dagegen $\frac{1}{312000}$ arsenige S. nicht mehr angezeigt wurde. Enthält die Flüssigkeit, welche man auf arsenige S. prüfen will, freie Kohlensäure, so ist es nöthig, die Flüssigkeit vorher aufzukochen, da die Kohlensäure die Aufnahme des Schwefelwasserstoffs bedeutend hindert, und folglich die Wirksamkeit desselben geschwächt wird. Man hat auch auf die Entfernung eines etwa in der zu prüfenden Flüssigkeit vorhandenen freien Alkalis durch Zusatz von Salzsäure zu achten, weil durch jenes die Einwirkung des Gases auf die arsenige S. aufgehoben wird.

Auf die Arsenicksäure reagirt die Schwefelwasserstoffsäure erst nach längerer Zeit. In einer auch nur 20fach verdünnten Auflösung derselben bringt reine liquide Hydrothions. weder Trübung noch einen Niederschlag hervor. Entsteht hiebei eine Trübung, so ist die Arsenicksäure noch mit arseniger Säure verunreinigt. Die Hahnemannische Probeflüssigkeit bringt aber selbst in einer sehr verdünnten Auflösung der Arsenik-Säure einen gelben Niederschlag hervor. Die neutralen und basischen, arsenicksauren Salze werden durch die Hydrothionsäure nicht afficirt; in den durch eine Säure (am besten durch Salzsäure) sauer gemachten Auflösungen derselben entsteht aber damit ein hellgelber Niederschlag von Schwefelarsenik, in welchem sich der Arsenik auf der 4ten Schwefelungsstufe befindet. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser Niederschlag aber nicht sogleich, sondern erst nach langem Stehen, oder schneller, wenn das Ganze, sobald ein Überschuß von Schwefelwasserstoff vorhanden ist, erwärmt wird. Nach Buchner jun. (Versuche über das Verhalten der Stoffe zu Reagentien. S. 22) bringt Hydrothionsäure auch in der concentrirten Auflösung sowohl des neutralen, als sauren arsenicksauren Salzes erst nach Verlauf von mehreren Stunden eine leichte gelblichweiße Trübung hervor. Der Niederschlag wird leicht von denselben Stoffen aufgelöst, die den aus der arsenigen Säure gefällten Schwefelarsen aufnehmen. Will man beide Arten von Schwefelarsenik, nehmlich diejenige, welche in den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze, und diejenige, welche in den

Auflösungen der Arsenikſäure und arsenikſauren Salze entſteht, von einander ſicher unterſcheiden, ſo muß man den Niederſchlag in friſch gefälltem Zuſtande in einem Überſchuß von Ammoniak auflöſen und zu der Auflöſung eine Auflöſung von Silberſalpeter ſetzen. Es wird dadurch Schwefelſilber gefällt, welches abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüſſigkeit ſättigt man genau durch Salpeterſäure, wodurch man eine braune Fällung von baſiſch arsenikſaurem Silberoxyd erhält, wenn das angewandte Schwefelarſenik durch Schwefelwaſſerſtoffgas aus Auflöſungen von Arſenikſäure oder arſenikſ. Salzen gefällt worden war; eine gelbe hingegen von baſiſch arſenigſaurem Silberoxyd, wenn Auflöſungen von arſeniger Säure oder arſenigſauren Salzen mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt worden ſind. Da bei Anweſenheit der Arſenikſäure das Schwefelwaſſerſtoffgas nicht ſogleich reagirt, ſo iſt es beſſer die Flüſſigkeit mit hydrothionſaurem Schwefelammonium zu überſättigen, ſie hierauf einige Zeit gelinde zu erwärmen und dann mit Salzſäure zu fällen. Enthält die Flüſſigkeit Chlor oder chlorhaltige Salzſäure, ſo zerſetzt das Chlor das Schwefelwaſſerſtoffgas, bildet Salzſäure, und der gelbe Niederſchlag iſt bloß Schwefel. Schwefelwaſſerſtoffgas kann aber auch in einer Flüſſigkeit eine gelbe Farbe ohne Niederſchlag hervorbringen, wenn dieſelbe Salpeterſäure enthält, welche, zu ſalpetriger Säure reducirt, die aufgelöſten thieriſchen Stoffe gelb färbt. Es iſt daher jedesmal der erhaltene Präcipitat weiter zu prüfen, und das Arſen daraus nach der weiter unten angegebenen Methode darzuſtellen. Cadmiumſalze werden durch den Schwefelwaſſerſtoff mit gleicher Farbe gefällt; der Niederſchlag iſt aber ſchwerer, ſinkt ſchnell zu Boden und iſt in Ätzammoniakflüſſigkeit unauflöslich. Schwefelcadmium iſt auch in Salzſäure auflöslich, wogegen Schwefelarſen durch dieſelbe noch mehr zur Abſonderung gebracht wird. Mehr Ähnlichkeit mit dem Schwefelarſen hat das Schwefelſelen, dieß bildet gleichfalls einen zitronengelben Niederſchlag, der ſich, wie jener, in Ätzammoniak, den ätzenden Alkalien leicht auflöſt, auch durch Salzſäure noch mehr zur Abſonderung gebracht wird, ſo daß beide Niederſchläge nur durch die Prüfung vor dem Löthrohr und durch Reduktion unterſchieden werden können.

2.) Schwefelſaures Kupferoxyd-Ammoniak ſchlägt die Auflöſung der arſenigen S. gelblichgrün, faſt apfelgrün (Scheel'ſches Grün) nieder; ſelbſt eine Auflöſung, die nur $\frac{1}{170000}$ arſenige S. enthält, trübt ſich auf Zuſatz dieſes Reagens ſogleich und nach 5 Minuten lagert ſich ein Hauch eines blaßgrünen Pulvers ab. Freie Säuren und Alkalien machen den Niederſchlag wieder verſchwinden. Man muß dieſes Reagens aber nur in geringer Menge anwenden, damit nicht die laſurblaue Farbe deſſelben die Erkennung der grünlichen Färbung verhindere. Die Wirkung deſſelben iſt überhaupt ſehr unſicher, denn viele Stoffe heben ſeine Reaction auf Arſenik entweder ganz auf, oder ändern ſie auf mannigfache Weiſe ab. So hindert überſchüſſiges Ammoniak die Entſtehung des Niederſchlags, desgleichen auch Salmiak, der ſogar den ſchon vorhandenen Niederſchlag vom Scheeleſchen Grün wieder auflöſt unter Wiederherſtellung der blauen Farbe des ſchwefelſauren Kupferoxydammoniaks.

Fleischbrühe hebt die Einwirkung durchaus auf; Theeaufguß ändert die blaue Farbe sogleich in eine dunkelbraune um, und bei Gegenwart des Brechweinsteins entsteht statt des grünen ein weißer Niederschlag. Dann entstehen aber auch in allen Pflanzenauszügen, die freie Äpfelsäure enthalten, z. B. in einem Zwiebelabsud auf Zusatz von schwefelsaurer Kupferoxydammoniakauflösung Niederschläge, die eine dem Scheeleschen Grün ganz ähnliche Farbe besitzen.

Schwefelsaures Kupferoxyd kann ebenfalls als Reagens auf arsenige Säure und auf Reinheit der Arsenikſäure von arseniger Säure benutzt werden. Die Auflösung der arsenigen Säure wird aber nur dann von der schwefelsauren Kupferoxydauflösung gefällt, wenn sie vorher mit Kali neutralisirt, oder Ammoniak zugesetzt worden ist. Der entstehende Niederschlag ist Scheelesches Grün, der aber, wie schon erwähnt wurde, bei Überschuß von Ammoniak wieder aufgelöst wird. Eine Auflösung, die $\frac{1}{16000}$ gebundene arsenige Säure enthält, gibt damit nach 2 Stunden noch einige Flocken.

3.) Kalkwasser trübt die Auflösung der arsenigen Säure noch bei 4000facher Verdünnung und veranlaßt nach einiger Zeit einen geringen weißen Niederschlag; bei größerem Gehalt der arsenigen Säure entsteht starke milchige Trübung und flockiger Präcipitat. Derselbe wird aber nicht allein durch jede Säure, sondern auch durch überschüssige Arseniklösung, so wie durch Ammoniaksalze — phosphors. und kohlens. Ammoniak ausgenommen — wenn diese in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden sind, wieder aufgelöst. Im Kalkwasser ist er aber unlöslich; deshalb ist die zu prüfende Flüssigkeit in das Kalkwasser, und nicht das Kalkwasser in jene, zu gießen. Da aber das Kalkwasser mit sehr vielen andern Stoffen ebenfalls weiße Niederschläge bildet, so ist der erhaltene Präcipitat dann noch weiter zu prüfen.

4.) Silbersalpeterauflösung fällt die arsenigsauren Salze gelb, die arsenikſauren dagegen ziegelroth. Die freie Arsenik- und arsenige Säure, die sich in einer Flüssigkeit aufgelöst befinden, müssen, wenn mit diesem Reagens Reaktion erfolgen soll, vorher mit etwas Ammoniak neutralisirt werden, von dem aber nicht zu viel hinzukommen darf, da das arsenigsaure Silberoxyd in einem Überschuß desselben auflöslich ist. Bei großer Verdünnung der Auflösung fällt die Farbe des Niederschlags mehr ins Weißgelbe, und $\frac{1}{256000}$ arsenige Säure wird noch durch eine sehr bald erscheinende leichte weiße Trübung angezeigt. Das arsenigsaure Silberoxyd färbt sich, dem Licht ausgesetzt, allmählig braun, aber nicht schwarz, wie dieß bei dem phosphorsauren Silberoxyd der Fall ist, welches die nicht geglühten phosphorsauren Salzlösungen mit Silbersalpeterlösung hervorbringen und das dem arsenigs. Silberoxyd in der Farbe gleich kommt. Da das salpetersaure Silberoxyd noch durch viele andere Substanzen zerlegt wird und verschiedentlich gefärbte Niederschläge erzeugt, so können erst weitere Versuche entscheiden, ob der Niederschlag von der arsenigen Säure hergerührt hat. War Kochsalz in der Flüssigkeit vorhanden, so läßt sich der Einfluß desselben auf die anzustellende Prüfung dadurch beseitigen, daß man zuerst etwas verdünnte Salpetersäure zusetzt, dann Silbersalpeterlösung zugießt, so lange noch ein Niederschlag (Chlor-

silber, das in Salpetersäure unlöslich ist) erfolgt, hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, wo nun bei neu hinzugesetztem salpetersaurem Silber, oder auch sogleich, wenn Überschuß von diesem zugesetzt war, die gelbe Trübung von arsenigsaurem Silberoxyd zum Vorschein kommen wird. Das mit Ammoniak vollständig neutralisirte saure arsenikſaure Kali wird noch in einer Flüssigkeit, welche $\frac{1}{391680}$ davon aufgelöst enthält, durch eine schwach ins Rothe schillernde Trübung angezeigt, bei noch größerer Verdünnung geht solche in die weiße Farbe über.

Andere Reagentien auf arsenige Säure und Arsenikſäure sind noch folgende: 1.) schwefelsaures Eisenoxydul, welches die mit Ammoniak neutralisirte, arsenige Säure flockig dunkelgelb niederschlägt, selbst noch $\frac{1}{32000}$ arsenige S. durch eine leichte, gelbliche Trübung anzeigt. Das mit Ammoniak gesättigte saure arsenikſaure Kali wird durch dieses Reagenz grünlichweiß gefällt. Da das schwefels. Eisenoxydul aber mit Phosphorsäure ganz denselben Niederschlag gibt, auch durch die meisten Salze, wenn auch mit veränderten Farben niedergeschlagen wird, so bleibt es immer ein unsicheres Prüfungsmittel.

2.) Das mineralische Chamäleon, die zuletzt roth bleibende Farbe wird durch eine sehr verdünnte Auflösung der arsenigen S. sogleich gelb gefärbt. Dieselbe Erscheinung erfolgt aber auch durch sehr viele andere desoxydirende Substanzen, jedoch meistens weniger energisch, ist daher ebenfalls unzuverlässig und nur in Verbindung mit den übrigen Reagentien zu benutzen.

3.) Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die mit Ammoniak neutralisirte arsenige Säure gelblichweiß.

4.) Blaues Jodstärkmehl, so weit mit Wasser verdünnt, daß die Auflösung schön azurblau ist, wird durch einige Tropfen der Arsenikauflösung anfangs röthlich und endlich ganz entfärbt. Einige hinzugegossene Tropfen rectifizirter, durchaus keine schweflige Säure enthaltender Schwefelsäure stellt die blaue Farbe wieder her. Eine Auflösung des Quecksilbersublimats entfärbt das blaue Jodstärkmehl ebenfalls, allein in diesem Fall vermag Schwefelsäure keine Wiederherstellung der Farbe zu bewirken. Die schweflige Säure entfärbt jedoch ebenfalls das blaue Jodstärkmehl und verhindert auch die Wiederherstellung der blauen Farbe mittelst Schwefelsäure. Außerdem entfärben noch mehrere Stoffe die Jodstärke, als die Blausäure, das Cyanquecksilber, die Zwiebelabkochung u. a. m. Bei letzterer, der Zwiebelabkochung nehmlich, erscheint die verschwundene Farbe durch Schwefelsäure wieder, ganz so, wie es beim Arsenik geschieht.

Unter allen zur Entdeckung der arsenigen Säure gebräuchlichsten Reagentien, behauptet die Hydrothionsäure mit Beihülfe von etwas Salzsäure den Vorrang; dieser kommen die Silberauflösung und das schwefelsaure Kupferammoniak nahe. Da die meisten Reagentien für arsenige Säure dieselbe nur im gebundenen Zustande als neutrales Salz anzeigen, und da öfters ebensowohl freie Base, wie Säure der Reaktion hinderlich sind, so muß man zuvor für die gehörige Neutralisation der Flüssigkeit Sorge tragen. Nur bei

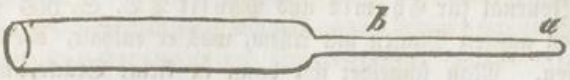
der Prüfung mit Schwefelwasserstoff muß die Flüssigkeit angesäuert seyn. Das eben Gesagte gilt auch bei der Prüfung auf Arsenikſäure.

Ein sehr wichtiges Kennzeichen aller Arsenikverbindungen ist der schon mehrmals erwähnte eigene knoblauchartige Geruch, den sie beim Verdampfen auf glühende Kohlen entwickeln. Es riechen zwar noch andere Substanzen ebenfalls knoblauchartig und mehr oder weniger dem Arsenik ähnlich, wie z. B. Phosphor, Stinkasant, allein der Geruch, welchen Arsenik verbreitet, ist so ausgezeichnet charakteristisch, daß Jeder, der ihn einmal gerochen hat, ihn wohl nicht mit andern ähnlichen Gerüchen verwechseln wird. Dieser Geruch ist ein so empfindliches Reagens, daß, wenn man z. B. ein kleines Stückchen Papier nimmt, das auf gewöhnliche Art mit Smalte (ein mit Kieselerde versetztes Oxyd eines eigenthümlichen Metalls) geblänt worden, und solches brennen läßt, sodann die kohlige Masse sammelt und heftig mit Reduktionsfeuer vermöge des Löthrohrs darauf bläßt, man den Geruch von der äußerst geringen Menge Arsenik erkennt, der sich in der Smalte befindet, wenn die Probe dem Geruchsorgan zugeführt wird. Ein von den ältern Chemikern für die Erkennung der arsenigen Säure angegebenes Merkmal war, daß sie auf reinem, metallischen Kupfer einen weißen Fleck hervorbringe. Man legt zwischen zwei rein gescheuerte Kupfermünzen ein Gemenge von weißem Arsenik (oder der zu untersuchenden vorher zur Trockne gebrachten Substanz) und schwarzem Fluß, umbindet die Kupferstücke mit einem Stahldraht und glüht sie zwischen Kohlen. Das reduzirte Metall vereinigt sich alsdann mit der mit dem Fluß in Berührung gewesenen inneren Seite der Kupferstücke und bildet Arsenikkupfer oder sogenanntes weißes Metall, und dieser weiße Flecken dient dann zum Beweis des vorhandenen Arseniks.

Mittelst der angeführten Reagentien wird man aber nur dann ohne Schwierigkeit zu einigermaßen beweisenden Resultaten gelangen, wenn entweder Arsenik in Substanz, oder eine nicht mit andern Substanzen vermengte Auflösung desselben zu Gebote gestanden hat. Zum völligen Beweise ist aber die Reduktion der durch die Reagentien erhaltenen Niederschläge zu metallischem Arsen durchaus erforderlich, daher denn auch die Niederschläge sorgfältig gesammelt werden müssen. Wenn es die Menge des gefundenen Arseniks oder des erhaltenen Kalkniederschlags gestattet, so wird ein Versuch vor dem Löthrohr schnell Auskunft geben, wo der Arsenik sich als Metall unter Verbreitung seines eigenthümlichen Geruchs verflüchtigt. Bei dieser Probe ist es aber wegen der Flüchtigkeit der arsenigen S. nöthig, damit sie nicht vor der Reduktion entweiche, sie zuvor mit etwas kohlens. Natr. zu vermengen und dann erst mit dem Löthrohr darauf zu blasen. Bei größeren Quantitäten kann die Reduktion des weißen Arseniks auf die bei Darstellung des Arsens angegebene Weise vorgenommen werden, die Reduktion der durch die Reagentien erhaltenen Niederschläge ist aber auf die weiter unten beschriebene Weise vorzunehmen. Bei sehr kleinen Mengen von arseniger Säure ist das einfache Reduktionsverfahren nach Berzelius zu befolgen. Eine Glasröhre von z. B. $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser wird an dem einen Ende zu einer feinen

2 bis 3 Zoll langen, Spitze ausgezogen, welche inwendig nicht weiter seyn darf, als ohngefähr die Dicke einer starken Stricknadel beträgt, und am Ende zugeschmolzen wird.

Fig. I.



Das Arsenikkorn wird nach a gebracht und ein feiner Splitter von der Löthrohrkohle in die Röhre bis nahe an den Boden hineingeschoben, indem Berzes für besser hält, sich eines zusammenhängenden langen Splitters von Kohle zu bedienen, als Kohlenpulver zu gebrauchen, weil dieses sich immer in der Röhre aufschiebt. Man erhitzt über einer Spirituslampe die Stelle der schräg gehaltenen Röhre, wo die Kohle liegt, bis dieselbe glüht, und führt dann auch das Ende der Röhre, wo die arsenige S. liegt, in die Flamme, wobei die Säure gasförmig bei der glühenden Kohle vorbeikommt, reduzirt wird und vorn in der kalten Röhre condensirtes metallisches Arsen gibt. Wenn die Menge des reduzirten Arsens gering ist, so wird die Röhre etwas von der Stelle entfernt, wo die Flamme gewirkt hat, nur schwarz. Man führt nun vorsichtig die Röhre nahe der schwarzen Stelle in die Flamme und treibt das Sublimat zu einem schmalen Ringe zusammen, der dann metallisch glänzend wird. Da der geringe Durchmesser der Röhre allen Luftwechsel verhindert, so kann nichts vom Metall wieder oxydirt werden. Auf diese Weise hat Berzelius ohne Zweideutigkeit das metallische Arsen sichtbar gemacht aus Quantitäten von Arsenik, für welche feine Wagen keinen sichtbaren Ausschlag gaben. Um das sublimirte Arsen am Geruch erkennen zu können, schneidet man die Röhre an der Stelle, wo das Metall sitzt, ab, faßt dieses Stück mit der Zange und erhitzt es in der Flamme der Lampe, während man die Nase in einigem Abstande darüber hält.

Bei Untersuchung einer Leiche auf Vergiftung ist der Inhalt des Magens und Zwölffingerdarms zu untersuchen, ob sich etwa Arsenik in Substanz darin befindet. Durch Absetzenlassen und Schlemmen des Absatzes läßt sich derselbe leicht finden und mit den Reagentien prüfen. Da bei Vergiftungen der Arsenik meistens in Substanz gegeben wird, und derselbe sehr schwerauflöslich ist, so ist vorzüglich darauf zu sehen, ihn in fester Form aufzufinden. Besonders sind die dunkeln roth gefärbten Flecken des Magens ꝛc. sorgfältig zu untersuchen, und findet sich nur ein Körnchen weißer Arsenik, so läßt sich daraus auf die vorhin beschriebene Weise das Metall regulinisch darstellen.

Ist die Vergiftung mit aufgelöstem oder sehr fein gepulvertem weißen Arsenik geschehen, so ist das Aufsuchen der festen arsenigen Säure ohne Erfolg, und wenn man den Magen sammt den Eingeweiden mit Wasser auskocht, so wird eine sehr dunkelgefärbte Flüssigkeit erhalten, in welcher die durch die Reagentien entstehenden Niederschläge keine richtigen Resultate liefern können. Es sind zwar mehrere Mittel vorgeschlagen worden, um auch ge-

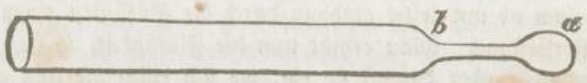
färbte Flüssigkeiten zur Prüfung mit den Reagentien tauglich zu machen, aber es ist der Zweck nur sehr unvollkommen zu erreichen gewesen; denn die Flüssigkeiten bleiben gewöhnlich noch so gefärbt, daß die durch die Reagentien hervorgebrachten Farben nicht zu unterscheiden sind. Wenn sich daher bei der Obduktion kein Arsenik in Substanz vorgefunden hat, so ist es nach Rose (Gehlens Journal für Chemie und Physik 2 B. S. 665 1806) am gerathensten, den ganzen Magen mit Allem, was er enthält, der Untersuchung zu unterwerfen. Man schneidet ihn dann in kleine Stücke, und kocht ihn nebst dem ganzen Inhalt mit einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser in einer irdenen oder porzellanen Schale aus, wozu, je nachdem man eine größere oder kleinere Quantität zu bearbeiten hat, 2 bis 4 Drachmen kaustisches Kali gesetzt werden. Den erhaltenen Brei gießt man auf einen Durchschlag, kocht das Zurückgebliebene noch einmal mit der Hälfte Wasser aus, und thut die durchgeseihte Brühe zu der ersten hinzu. Durch dieses Verfahren ist aller Arsenik mit Hülfe des zugesetzten Kali aufgelöst worden, er mag in den Falten des Magens sich versteckt gehabt haben, oder mit andern Substanzen vermengt gewesen seyn. Durch eben diesen Zusatz ist aber auch zugleich die Farbe der Brühe noch dunkler, und die Prüfung vermittelst der Reagentien noch schwieriger geworden. Es muß deshalb der Arsenik abgesondert und isolirt daraus dargestellt werden. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird daher bis zum Kochen erhitzt und so lange mit kleinen Portionen Salpetersäure versetzt, bis sie eine helle Farbe angenommen, und sich alles darin befindliche Fett abgeschieden hat. Sie wird dann noch heiß filtrirt, nachher beinahe, aber nicht gänzlich, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um alle Kohlensäure zu verjagen, dann setzt man ihr so lange klares Kalkwasser (kochend heißes Kalkwasser anzuwenden ist nicht zweckmäßig, da dieses weniger Kalk enthält, als das in der Kälte bereitete) zu, als sich noch ein Niederschlag zeigt. Die Salpeters. zerstört bei diesem Verfahren die in der Flüssigkeit befindlichen thierischen Stoffe, während der Arsenik unverändert (als arsenige oder Arseniks.?) aufgelöst bleibt und dann durch Kalkerde als ein unauflösliches (schwerauflösliches!) Salz gefällt, und so von den organischen Substanzen, mit denen er vorher verbunden war, getrennt wird. Der gut ausgesüßte und getrocknete Niederschlag wird nun mit dem 4ten Theil ausgeglühtem Kohlenpulver und mit dem gleichen Gewicht trockner (verglaster) Borarsäure zusammengerieben, das Gemenge in eine ganz kleine beschlagene gläserne Retorte mit gut anschließender Vorlage oder, was besser ist, in eine, an einem Ende zugeschmolzene, gläserne Röhre gelegt und über Kohlen allmählig bis zum Glühen erhitzt. War in dem Niederschlag arsenigs. Kalkerde enthalten, so treibt die Borarsäure die arsenige S. aus, die durch die Kohle zu Arsenikmetall reduzirt wird und sich in dem Hals der Retorte oder in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Das Metall erscheint da mit Metallglanz, oder, wenn die Quantität sehr gering war, als ein grauer Anflug, der, mit einem Stückchen Papier herausgenommen, Metallglanz annimmt, wenn das Papier mit einem glat-

ten harten Körper gerieben wird. Zündet man das Papier an oder legt es auf eine glühende Kohle, so empfindet man sogleich den Geruch des verdampfenden Arsens. Vest hat als zweckmäßig empfohlen, bei der Sublimation des Arseniks nach Rose's Art auf die Röhre, worin dieselbe geschieht, einen Stöpsel von geschlagenem Kupfer (falschem Golde) zu setzen. Dieser wird wenigstens auf der nach unten gekehrten Seite weiß und zerreiblich werden. Strohmeier (Ph. Centralblatt 1830 S. 383) bedient sich zur Reduktion des arsenigs. Kalks statt der Kohle des sauerkleesauren Kalks, den er im Überschuß zusetzt und in einer möglichst engen mit einer Kugel versehenen Glasröhre glüht. Berzelius erinnert, bei der Rose'schen Probe werde durch Kalkwasser fast immer ein Niederschlag erhalten, die Flüssigkeit möge arsenige Säure halten, oder nicht, welcher Niederschlag dann theils phosphorsaure Kalkerde, theils eine Verbindung von Kalk mit thierischen Stoffen ist. Die Beimischung eines organischen Stoffes in dem Niederschlag bemerkte auch der Verfasser, als er im Jahr 1809 in Gemeinschaft mit dem Apotheker Gummi in Kulmbach den Auftrag erhielt, bei 3 Leichen, die schon über 1 Jahr lang in der Erde gelegen hatten, die chemische Untersuchung vorzunehmen. Der aus dem Niederschlag gewonnene Sublimat bestand aus einem rußartigen Anflug, der mit brenzlichem Öl verunreinigt war. Salpetersäure löste daraus den Arsenik auf, und der jetzt aufs neue gefällte arsenigs. Kalk gab nun bei der Reduktion reines metallisch glänzendes Arsenmetall.

Berzelius behandelt die Contenta des Magens ebenfalls mit Kali, übersättigt die Flüssigkeit aber mit Salzsäure, filtrirt, dampft dieselbe zu einem geringern Volum ab und leitet alsdann durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, so daß der Niederschlag sich sammelt, oder dampft sie ein, wo sich dann die nun ganz hell gewordene Flüssigkeit sehr gut durchs Filtrum trennen läßt. Ist die Vergiftung nicht durch arsenige Säure, sondern durch Arsenikſäure bewirkt worden, so muß man in die mit etwas concentrirter Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit lange und anhaltend das Schwefelwasserstoffgas einströmen, und dann dieselbe längere Zeit an der Luft ruhig stehen lassen, da oft, wenn nur wenig Arsenikſäure (oder auch arsenige S.) vorhanden ist, die geringe Menge des erzeugten Schwefelarsens oft erst nach einigen Tagen sich ausscheidet. Sollte die Menge des Schwefelarsens so gering seyn, daß es nicht vom Filter abgenommen werden kann, so löst man es in Ätzammoniak auf und verdampft diese Auflösung in einem Uhrgläschen, auf welchem das Schwefelarsen zurück bleibt und dann gut gesammelt werden kann. Wakenroder (Central-B. 1830. S. 380) empfiehlt, mit Salzsäure auszukochen und dann durch anhaltend in die Flüssigkeit geleitetes Chlorgas die aufgelösten organischen Stoffe niederzuschlagen, bis zur Extraktdicke abzudampfen, wobei der größte Theil der Salzsäure sich verflüchtigt, und die durch dieselbe aufgelöste organische Materie beim Übergießen mit Wasser nicht wieder aufgenommen wird, wieder Chlorgas hineinzuleiten, und dieses Verfahren zu wiederholen. Aus der vollkommen klaren, fast wasserhellen Flüssigkeit wird dann durch Schwe-

felwasserstoffgas die gebildete Arsenikſäure unter den vorangeführten Vorſichtsmaßregeln als Schwefelarsen ausgefällt. Mengt man etwas von dem erhaltenen Schwefelarsen mit ein wenig geglühtem kohlens. Natrum und behandelt das Gemeng mit dem Reduktionsfeuer vor dem Löthrohr, so entwickelt ſich durch das Blasen der nicht zu verkennende Geruch des Arsens. Zur Darſtellung des metalliſchen Arsens aus dem Schwefelarsen hat Berzelius mehrere Methoden empfohlen. Das Schwefelarsen wird entweder in ein wenig Königswasser aufgelöst, bis alles Arsen in Arsenikſäure verwandelt iſt, die Flüſſigkeit vom Schwefel abgeſchieden, bei gelinder Wärme eingetrocknet, dann der Rückſtand in einigen Tropfen Wasser aufgelöst und mit Kalkwasser im Überſchuß verſetzt. Oder noch besser, man verpufft das Schwefelarsen mit Salpeter, indem man erſteres nach und nach in kleinen Portionen auf Salpeter wirft, welcher in einer an dem einen Ende zugeblasenen Röhre ſich im geſchmolzenen Zuſtand befindet. Das Schwefelarsen oxydirt ſich mit einigem Aufbrausen, worauf das übrigbleibende Salz, aus ſchwefelſaurem und arsenikſaurem Kali bestehend, in so wenig Wasser als möglich aufgelöst, die Auflösung mit Kalkwasser im Überſchuß verſetzt und zum Kochen erhitzt wird, wo ſich der arsenikſaure Kalk besser ſammelt, der hierauf der Reduktion zu unterwerfen iſt. Der arsenikſaure Kalk (oder auch der arsenigs. Kalk) wird hiezu mit frisch geglühtem Kohlenpulver vermengt und in eine Glasröhre von nachſtehender Form gebracht:

Fig. II.



so daß das Gemenge in a zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerst gelind zur Verjagung aller Feuchtigkeit, welche das Gemenge eingesogen haben könnte, von oben nach unten zu erhitzt, und hierauf wird der Boden a in die Löthrohrflamme gebracht, bis zum anfangenden Schmelzen des Glases. Die Arsenikſäuren werden reducirt, und das Metall ſammelt ſich in dem ſchmalen Stück b an, wo es über eine so geringe Fläche verbreitet iſt, daß auch die geringste Menge erkannt werden kann. Schwefelarsenik, der nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Gran wiegt, iſt hinreichend, um eine entscheidende Reductionsprobe zu geben; ja der arsenikſaure Kalk, welcher von $\frac{1}{2}$ Gr. Schwefelarsenik erhalten wird, kann, wenn er wohl aufgesammelt wird, zu 3 Reductionsproben hinreichen. Um das von der Feuchtigkeit der Maſſe herrührende Umherſpritzen zu vermeiden, muß ſowohl der Kalkniederſchlag, als die Kohle vorher gehörig ausgetrocknet werden, desgleichen auch die Röhre vollkommen trocken ſeyn; vorzüglich hält der arsenikſaure Kalk die Feuchtigkeit hartnäckig zurück, welche dann veranlaßt, daß die kohlige Maſſe nach der Seite hingetrieben wird, wo ſich der Arsenik anlegen ſoll, und die Reduction gelingt dann ſelbst bei der faſt bis zum Schmelzen des Glases erhöhten Temperatur nicht. Nimmt man Borarſäure zur Reduction zu Hülfe, wo dann dieſelbe leichter von ſtat-

ten geht, so muß die Borarsäure zuvor auf der Kohle zur Kugel geschmolzen und dann mit dem Kalkniederschlag und wenig Kohle vermengt werden. Zur Probe ist dann nur die Flamme der Spirituslampe ohne Löthrohr nöthig. Das Schwefelarsen selbst kann auf die Weise reducirt werden, daß man eine ganz kleine Menge desselben auf den Boden einer ausgezogenen Röhre bringt, hierauf 1 Zoll langes Stück Stahldraht (Claviersaite Nr. 11) hinein legt, so daß es gerade das Schwefelarsen berührt. Der Stahldraht ist dann durch Erhitzen der Röhre über einer Spirituslampe glühend zu machen, und die Hitze allmählig so zu verstärken und zu leiten, daß der Schwefelarsenik in Dampfgestalt langsam über das glühende Eisen streicht. Man erhält Schwefeleisen und sich sublimirendes metallisches Arsen. Dieser Versuch gelingt jedoch öfters nicht, da es von höchst unbedeutenden Umständen, die man nicht in seiner Gewalt hat, abhängt, ob das Arsen abgeschieden wird, oder ob es mit dem Schwefeleisen in Verbindung bleibt. Die Gegenwart des Arsens kann zwar immer dadurch entdeckt werden, daß, wenn man den Eisendraht in der offnen Luft erhitzt, der Arsenikgeruch bemerkt wird; aber dieß kann doch unsicher seyn. Berzelius hat daher ein anderes sicheres Verfahren zur Reduction des Schwefelarsens (Jahresbericht 8. Jahrgang. S. 130) angegeben: Man knetet das Schwefelarsen wie gewöhnlich bei den Löthrohrproben mit überschüssigem, kohlensaurem Natr. und etwas Wasser zusammen, und legt es in eine an dem einen Ende zur Dicke einer Stricknadel ausgezogenen und an beiden Enden offenen Glasröhre. Da es schwer ist, dasselbe auf die richtige Stelle in der Röhre zu legen, so streicht man die feuchte Masse von der Messerspitze, womit man sie gemischt hat, auf ein kleines Stück einer ausgezogenen Glasröhre, und schiebt dieses bis auf 1 Zoll Entfernung von dem ausgezogenen Ende in die Röhre hinein. Sie wird nun gelinde erhitzt, so daß das Schwefelarsen mit dem Natrumsalz zusammenschmilzt. Hierauf leitet man die Röhre in einen schwachen Strom von Wasserstoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium gestrichen ist, und sobald die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man die nun aus arsenikschwefligem Salz bestehende Masse mit der Flamme einer Spirituslampe bis zum völligen Glühen, was man zuletzt noch mit Hülfe des Löthrohrs verstärken kann. Das Arsen wird vom Wasserstoff (indem sich wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium bildet) reduzirt und setzt sich in dem kalten Theil der Röhr ab, woraus es allmählig durch die Flamme in den ausgezogenen Theil der Röhre getrieben werden kann, wo es ein metallisch glänzendes Ansehen erhält. Ein anderes einfaches Verfahren ist folgendes: Auf der Spitze eines Platindrahts, wie man dergleichen bei Löthrohrversuchen gebraucht, schmelze man bei ganz gelinder Wärme die Schwefelarsen enthaltende Probe mit kohlens. Natr. zusammen, so nehmlich, daß von dem Schwefelarsen nichts verflüchtigt werde. Nachdem das Aufbrausen vorüber ist, nimmt man die Probe ab, was von dem Platindraht leicht geschehen kann — von einer Glasröhre, auf welcher das Zusammenschmelzen auch geschehen kann, läßt sich die Probe nicht so gut abnehmen — bringt sie in einen kleinen, erwärmten Mörser, mischt sie mit etwas frisch ausgeglühtem Kohlenpulver zusammen,

schüttet das Gemeng sogleich in eine trockne ausgezogene Glasröhre und bewirkt auf die bekannte Weise die Reduktion. Liebig (Pogg. Ann. XIII. S. 433) hat noch folgende sichere Methode angegeben: Das Schwefelarsen ist scharf zu trocknen und auf den Boden einer ausgezogenen Glasröhre zu bringen; auf dasselbe schüttet man eine 2—3 Linien hohe Schicht von frisch verkohltem, weinsteinsaurem Kalk, ohne es damit zu mengen, erhitzt dann erst den Theil der Glasröhre mit dem Fluß und dann das Übrige abwärts, wobei man die Alkoholflamme mittelst des Löthrohrs verstärkt.

Wohl zu berücksichtigen ist aber bei allen den bisher beschriebenen Prüfungsmethoden, daß man keine Reagentien anwendet, die selbst Arsenik enthalten, mit welchem man in der neuern Zeit so viele Stoffe verunreinigt gefunden hat. Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc. müssen daher vor ihrer Anwendung erst selbst, wie bei jedem einzelnen Stoff angegeben worden, geprüft werden, ob sie frei von Arsenik sind.

Nach Smitson bildet eine arsenikhaltige Substanz mit Salpeter geschmolzen, arsenikſaures Kali, dessen Auflösung mit Silbersalpeter einen ziegelrothen Niederschlag gibt. Darauf gründet sich auch das im Archiv des Ap. Verein 1. B. S. 176 beschriebene Verfahren, den Arsenik in gefärbten thierischen Flüssigkeiten aufzufinden. Man kocht nach der Ros. Methode den zu untersuchenden Stoff mit Wasser, welches Kali enthält, und sättigt die Flüssigkeit mit Salpetersäure. Sie wird zur Trockne gebracht, mit etwas Säure übersetzt und verbrannt. Es bildet sich Arsenikſäure, die an das Kali tritt, und man erhält beim Übergießen des Rückstandes mit dest. Wasser eine klare Auflösung von arsenikſaurem Kali und kohlens. Kali, aus welcher dann das Arsen auf eine der vorbeschriebenen Weisen rein dargestellt werden kann. Ist die Verpuffung kunstmäßig und langsam geleitet worden, so ist kein Verlust von entweichendem Arsen zu befürchten; nur eine übereilte Verbrennung zerstreut etwas Arsen und verbreitet Knoblauchsgeruch.

Behandelt man nach Taufflieb (Buch. Rep. 49. B. S. 100) eine gefärbte schleimige Flüssigkeit, worin arsenige Säure aufgelöst ist, mit einer Auflösung des Zinkoxyds in Ätzkalilauge, so verbindet sich das Zinkoxyd mit der organischen Materie und bildet damit sogleich einen unauflöslichen Niederschlag; die arsenige Säure bleibt mit Kali verbunden vollständig in Auflösung, welche sich leicht filtriren oder vom Niederschlag abgießen läßt, so daß man durch dieses Verfahren im Stande ist, eine sehr kleine Quantität Arsenik auszumitteln. Wenn auch Zinkoxyd-Kali mit aufgelöst bleibt, so bringt dieses keinen Nachtheil; denn man versetzt diese Solution mit Salzsäure im Überschuß und fällt dann erst das Arsen mit Schwefelwasserstoffgas, das man gasförmig hineinleitet, indem bekanntlich aus einer stark sauren Solution das Zink vom Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird. Anstatt der Auflösung des Zinkoxyds in Ätzlauge kann man eben so gut eine Auflösung von Zinkvitriol nehmen, und nachdem die schleimige Flüssigkeit damit vermischt ist, Ätzlauge im Überschuß hinzufügen, wodurch gleichfalls eine Fällung der organischen Materie und Bildung von auflöslichem, arsenigsaurem Kali erzweckt

wird. Zur Zerlegung des Schwefelarsens bedient sich Taufflieb des Silbers und befolgt folgendes Verfahren: Das Schwefelarsen wird in eine unten zugeschmolzene Glasröhre von etwa 3 Zoll Länge gebracht und mittelst eines Stäbchens ein kleines Stückchen Blattsilber, welches man zuvor auf das kleinste Volum zusammengerollt hat, hineingeschoben, so daß das Schwefelarsen damit bedeckt wird. Erhitzt man hierauf über der Spirituslampe das unten zugeschmolzene Ende der Röhre zum Glühen, so bildet sich Schwefelsilber und über demselben legt sich ein dunkelgrauer, metallisch glänzender Ring von Arsenikkönig an. Buchner macht dabei darauf aufmerksam, daß, um ein sicheres Resultat zu gewinnen, es nöthig sey, ein richtiges Verhältniß von Schwefelarsen und Silber zu nehmen; denn bei einem zu geringen Verhältniß von Silber sublimirt sich auch Schwefelarsen, und bei zu viel Silber erfolgt auch Bildung von Arsensilber neben Schwefelsilber, so daß sich dann vielleicht gar kein Arsen sublimirt. Um also in solchen Fällen das richtige Verhältniß zu treffen, vorausgesetzt, daß die Menge des Schwefelarsens groß genug ist, um gewogen zu werden, sind stöchiometrische Tafeln, wie sie Dulk geliefert hat, sehr bequem, um sogleich zu sehen, wie viel ein Gewicht des gelben Schwefelarsens Silber erfordert, um in sublimirbares Arsenmetall verwandelt werden zu können.

Will man das Schwefelarsen nicht in metallisches Arsen, sondern in arsenige Säure verwandeln, so braucht man nur statt metallischen Silbers Silberoxyd zu nehmen; es sublimirt sich dann bei mäßiger Glühhitze arsenige Säure in kleinen octaëdrischen Krystallen. Arsen in Schwefel oder in irgend einer Schwefelverbindung kann durch den Geruch erkannt werden, wenn man eine kleine Silbermünze glühend macht, und mittelst einer Federmesser-Spitze etwas weniges von dem zu prüfenden Schwefel darauf bringt, worauf sogleich ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber entsteht, während, wenn Arsen vorhanden war, dieser durch einen weißen Rauch und durch den Geruch leicht zu erkennen ist. Dieser Probe kann daher auch der Goldschwefel und der Kermes unterworfen werden, um die Gegenwart des Arsens in diesen Präparaten auszumitteln.

Bei Vergiftungen durch Schwefelarsen muß man suchen, das im Wasser unlösliche Gift in Substanz selbst zu gewinnen, was durch vorsichtiges Schlemmen bewirkt werden kann. Ist die Flüssigkeit zu schleimig, so ist sie mit Salpetersäure zu kochen, wodurch die organischen Stoffe zersetzt, und das Schwefelarsen in ars. S. verwandelt wird. Man kann auch Alles zur Trockne verdampfen und den erhaltenen Rückstand mit Salpeter verpuffen, wobei der Schwefelarsen in Arseniks. übergeht, die mit dem Kali des zerstörten Salpeters arseniksaures Kali bildet. Das sicherste Gegenmittel bei Vergiftung mit arseniger Säure ist das Eisenoxydhydrat. Eine Auflösung von ars. S. wird durch reines, frisch gefälltes und in Wasser suspendirtes, Eisenoxydhydrat so vollständig gefällt, daß ein Strom Schwefelwasserstoffgas in der abfiltrirten und mit etwas Salzs. versetzten Flüssigkeit keine Spur von arseniger Säure mehr anzeigt. Deßgleichen ändert Eisenoxyd mit einigen Tro-

pfen Ammoniak versetzt und mit sehr fein zerriebener arseniger S. gelinde digerirt, diese letztere sehr bald in völlig unauflösliches basisch arsenigsaures Eisenoxyd um.

Aurum. Gold.

Das Gold findet sich meistens gediegen in großer Menge und an sehr vielen Orten. Vorzüglich ist es im südlichen Amerika, im Innern von Afrika und am Ural zu Hause, wo es in Körnern von verschiedener Größe, oft in Massen von mehreren Pfund, mit Quarz oder Sand und Erde gemengt, angetroffen wird. In geringer Menge ist das Gold bisweilen in Schwefelmetallen, z. B. in Bleiglanz und vorzüglich in Schwefelkies enthalten, auch im Sande einiger Flüsse ist es sparsam oder reichlicher zerstreut angetroffen worden.

Da das meiste Gold gediegen gefunden wird, so ist seine Gewinnung sehr einfach. Aus Golderz, welches durch Pochen und Waschen von der Bergart geschieden ist, wird es durch bloßes Schmelzen mit Borax und andern die beigemengte Steinart in Fluß bringenden Mitteln geschieden. Minder reiche Golderze werden mit Blei zusammengeschmolzen, worauf das Blei durch Abtreiben von dem Gold getrennt wird. Der goldhaltige Sand der Flüsse (bei dem das Pochen wegfällt) ist nach dem Schlemmen auf gleiche Weise zu behandeln. Erze, welche so viel Gold enthalten, die Kosten der Amalgamation zu tragen, werden am vortheilhaftesten ohne vorhergehendes Waschen mit Quecksilber behandelt, und dieses dann durch Destillation wieder von dem Goldamalgam geschieden.

Das mit Silber oder Kupfer verbundene Gold kann auf dem trocknen Wege (in Guß und Fluß) durch Schwefel von diesen Beimengungen befreit werden, indem man das zerfeilte oder zu feinen Spähnen zerschnittene Metall mit dem 4ten Theil seines Gewichts Schwefel vermengt, und das Ganze zum Fluß bringt. Der Schwefel verbindet sich mit dem Silber oder Kupfer, und das abgeschiedene Gold befindet sich dann unter dem Schwefelmetall; es muß aber, da es noch nicht rein ist, noch weiter nach andern Methoden gereinigt werden. Auf demselben Wege leistet dieses das Gießen des Goldes durch Schwefelantimon, wo man das Gold mit doppelt so viel Schwefelantimon zusammenschmilzt; der Schwefel des letztern nimmt die fremden Metalle auf und erzeugt das sich oben auf setzende Plachma, das Gold aber, mit dem Antimon vereinigt, sinkt nieder. Jenes Plachma wird durch den Schlag des Hammers abgesondert und von der aus Gold und Antimon bestehenden Masse das Antimon durch Verblasen im Flusse, wobei es sich in weißen Dämpfen verflüchtigt, geschieden. Das zurückbleibende Gold ist dann noch mit etwas Borax und Salpeter zu schmelzen. Auf dem nassen Wege reinigt man das Gold durch die Scheidung durch die Quart, indem man es der Wirkung von erst schwacher, dann starker und erhitzter Salpetersäure aussetzt, welche das Silber löst und das Gold fast ganz rein zurückläßt. Soll aber die Scheidung vollständig erfolgen, so muß das Sil-

ber in dem Gemische das Übergewicht haben, weil sonst die Silbertheilchen durch das Gold so geschützt werden, daß die Auflösung nur unvollkommen geschieht. Das beste Verhältniß ist 3 Theile Silber gegen 1 Theil Gold. Ist dieß bei dem zu scheidenden Gold nun nicht der Fall, so wird es vorher mit so viel Silber zusammen geschmolzen, daß jenes Verhältniß statt findet. Das Metallgemisch ist dann in dünne Bleche zu schlagen, oder in Röllchen zu bringen, die in einem gläsernen Kolben mit 3- bis 4mal so viel reiner mäßig starker Salpetersäure zu übergießen sind und wobei die Auflösung durch gelinde Wärme unterstützt werden muß. Hat die Einwirkung der Säure auf das Metall aufgehört, so ist die Silberauflösung von dem Golde abzugießen, und dasselbe noch mit etwas stärkerer Säure kochend zu behandeln, damit alles Silber aufgelöst wird. Man gießt dann die Säure wieder ab, wäscht das zurückbleibende Gold mit reinem Wasser ab, und trocknet es behutsam. Durchs Ausglühen auf einem Scherben oder Schmelzen in einem Tiegel erhält das Gold seinen vollkommenen Metallglanz wieder. Aus den silberhaltigen Flüssigkeiten, die auch das im Gold gegenwärtige Kupfer enthalten, kann das Silber durch eine Kochsalzauflösung niedergeschlagen, und aus dem Niederschlag (Hornsilber) auf die bei Argentum beschriebenen Verfahrungsarten das regulinische Silber dargestellt werden. Das Kupfer bleibt dabei in der Auflösung zurück. Auch durch die Scheidung mit Königswasser, wo ein Gemisch mit vorwaltendem Golde mit einer Mischung aus 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure (Königswasser) behandelt und aus der Auflösung durch Eisenvitriol das Gold ausgeschieden wird, läßt sich reines Gold darstellen. Es wird auf letztere Weise ganz chemisch rein gewonnen, wenn man die von dem ausgeschiedenen Hornsilber hell abgegossene Goldauflösung mit einer kalt bereiteten concentrirten Auflösung des ganz reinen Eisenvitriols (12 Th. Eisenvitriol auf 1 Th. Gold) versetzt, das ausgeschiedene braune Goldpulver mit etwas verdünnter Salzsäure kalt digerirt, um etwa mit gefälltes Eisenoxyd zu entfernen, es dann mit Wasser abwäscht, trocknet oder in einem Tiegel mit etwas Borax und Salpeter zusammenschmilzt. Wenn silber- und kupferhaltiges Gold in Königswasser aufgelöst wird, so entstehen Chlormetalle, von denen sich das Chlorgold und Chlorkupfer in dem im Königsw. vorhandenen Wasser auflösen, das Chlorsilber aber als darin unauflöslich ungelöst zurückbleibt. Kommt nun diese Auflösung mit Eisenvitriol zusammen, so entzieht ein Antheil des Eisenoxyduls im Eisensalz, seinen Sauerstoff an den andern Theil des Oxyduls absetzend, und dieses in Oxyd verwandelnd, dem Golde — aber nicht dem Kupfer — das Chlor, wodurch das Gold metallisch gefällt und Chloreisen und schwefelsaures Eisenoxyd gebildet werden.

Das Gold ist das edelste Metall und an Glanz und Farbe das schönste und vorzüglichste unter allen. Im zusammenhängenden Zustande ist die Farbe des Goldes gelb (röthlich gelb), in Pulvergestalt braun, das sich eben aus einer sehr verdünnten Goldauflösung durch Zusatz von Eisenvitriol ausscheidende und in der Flüssigkeit sich vertheilende, feinpulverige aber erscheint mit blauer Farbe und das feingeschlagene Blattgold zeigt eine grüne Farbe. Seine

Dichtigkeit ist sehr groß, und nach der Platina ist es der dichteste unter allen bekannten Stoffen. Das spec. G. desselben ist im geschmolzenen Zustande 19,2, im gehämmerten 19,3 bis 19,4. In Stärke, Härte und Elasticität steht es dem Silber nach, dem Zinn und Blei aber vor. Wegen seiner geringen Elasticität hat es wenig Klang. Es ist das ductilste Metall, und seine Dehnbarkeit hat beinahe keine Grenzen. Ein Gran Gold läßt sich zu einem 500 Fuß langen Drahte ausziehen, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht noch weiter, wenn man einen Silbercylinder mit Gold überzieht, und dieser nun zum feinen Draht ausgezogen wird. Es wird zwar beim fortgesetzten Hämmern und Dehnen allmählig etwas spröd, erhält aber durch das Ausglühen seine vollkommene Geschmeidigkeit bald wieder. Es ist sehr strengflüssig und erfordert zum Schmelzen die anfangende Weißglühhitze (ohngefähr + 564° R.), schmilzt daher schwerer, als Silber und Kupfer. Im Flusse zeigt es auf der Oberfläche eine grünliche Farbe; wenn es aus dem Flusse langsam erkaltet, so krystallisirt es in kurzen 4seitigen Pyramiden. Es ist sehr feuerbeständig und kann, wie schon Kunkel beobachtete, Monate lang im glühenden Flusse erhalten werden, ohne etwas beträchtliches an Masse zu verlieren. Selbst der Zusatz flüchtiger Metalle, z. B. des Antimons, Quecksilbers, macht es nicht flüchtig; wenn es aber im Focus eines starken Brennglases oder in der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme geschmolzen wird, so verflüchtigt es sich endlich doch, so daß eine silberne Scheibe einige Zoll über das fließende Gold gehalten, deutlich vergoldet wird.

Das Gold besitzt weder Geruch noch Geschmack, auch nicht, wenn es zerrieben oder erhitzt wird. Wasser wirkt selbst in der Glühhitze nicht auf das Gold; auch verändert es sich weder an trockner, noch an feuchter Luft. Das gewöhnlich verarbeitete Gold, welches 23,6 PC. Kupfer enthält, läuft nicht selten an der Luft dunkel an und sieht dann schmutzig aus, welches von der Oxydation des Kupfers herrührt; durch Abwaschen mit Ätzammoniakflüssigkeit, welche das Kupfer auflöst, bekommt es die Goldfarbe wieder.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auf trocknem Wege kann es fast gar nicht oxydirt werden; läßt man aber durch Goldblättchen, welche zwischen 2 Glasplatten gelegt sind, electrische Funken hindurch schlagen, oder eine starke electrische Entladung über eine vergoldete Fläche gehen, so nimmt das Gold eine purpurrothe Farbe an und wird in Oxydul verwandelt. Thomson verbrannte den Golddraht in einem brennenden Strom von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. Das Goldoxydul ist ein purpurfarbnes Pulver, das sich mit Glasflüssen und mit organischen Substanzen zu rothen Verbindungen vereinigt.

Goldoxyd entsteht, wenn Chlorgold (s. Chlor) durch eine Basis zersetzt wird, wo die metallische Grundlage der letztern sich wegen näherer Verwandtschaft mit dem Chlor verbindet, und der ausgeschiedene Sauerstoff an das Gold übergeht, so daß dieses als Goldoxyd zu Boden fällt. Ganz feine Goldblättchen lösen sich in geringer Menge in rauchender gelbgefärbter Sal-

petersäure (Spiritus nitri fumans) auf, und diese Auflösung läßt, in Wasser geschüttet, Goldoxyd fallen. Auch das durch Eisenvitriol aus der Goldauflösung gefällte feine Goldpulver wird nach Proust (Gehl. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 484) in merklicher Menge von siedender Salzsäure aufgelöst und Chlorgold gebildet. Die andern Säuren haben aber auf das Gold keine Einwirkung und auch das Goldoxyd tritt mit keiner einzigen Säure in Verbindung. Die Auflösungsmittel des Goldes sind Chlor (und vermöge desselben das Königswasser) und Brom.

Das Goldoxyd ist in neuerer Zeit als Arzneimittel in Gebrauch gekommen und ist zu diesem Behuf am besten auf folgende Weise darzustellen: Man löse 100 Gewichtstheile trocknes Goldchorid (S. unten bei Chlor) in 1000 Theilen dest. Wasser auf, setze zu der Auflösung 30 Theile reine Magnesia (Magnesia usta) und erwärme das Ganze mehrere Stunden lang fast bis zum Sieden. Man trenne dann den gelben Präcipitat von der überstehenden Flüssigkeit, wasche denselben mit dest. Wasser aus und digerire ihn hierauf an einem dunkeln Orte mit 200 Theilen reiner verdünnter Salpetersäure (von 1,18 sp. Gew.). Nach einiger Zeit ist dann das Ganze gehörig mit Wasser zu verdünnen, auf ein Filter zu bringen, und das auf diesem zurückbleibende Goldoxydhydrat so lange mit Wasser auszuwaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt. Man schlage dann das Filter in vielfach zusammengelegtes Fließpapier, damit der größte Theil der Feuchtigkeit entfernt werde, gebe das Goldoxyd auf ein Uhrglas und trockne es auf diesem an einem dunkeln, mäßig warmen Orte. Das trockne Präparat muß in einem mit schwarzem Papier überzogenen Glase zum Gebrauch aufbewahrt werden. Wenn Bittererde mit Chlorgold in Berührung kommt, so tritt die oben erwähnte Zerlegung des Chlorgoldes durch eine Base ein. Das Chlor wird von dem Magnium der Bittererde stärker angezogen, als von dem Chlor, und dieses dadurch bestimmt, sich mit dem aus der Bittererde frei werdenden Sauerstoff zu verbinden. Da die Bittererde im Überschuß angewendet wurde, so besteht auch der Niederschlag aus Goldoxydhydrat und vieler Bittererde, von welcher letzterer auch ein Theil mit dem Goldoxyd chemisch verbunden ist. Die überstehende Flüssigkeit enthält Chlormagnium und Goldoxyd-Talkerde (goldsaure Bittererde), ist für sich allein farblos, färbt sich aber bei Zusatz von Salzsäure. Bei Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Salpetersäure wird die Bittererde aufgelöst, sowohl der überschüssige zugesetzte, als der mit dem Goldoxyd verbundene Antheil, so daß letzteres völlig rein mit röthlichgelber Farbe und im Hydratzustande zurückbleibt. Mit gleichem Erfolg kann auch statt der Bittererde das Zinkoxyd zur Darstellung des Goldpräparats angewendet werden; nur ist ebenfalls der Niederschlag durch Behandlung mit Salpeters. von dem überschüssig vorhandenen Zinkoxyd zu befreien. Fällt man das Goldoxyd mit Kalilauge oder einer kohlensauren Alkalianflösung, so wird nur höchstens $\frac{2}{3}$ des Goldgehalts der Auflösung gewonnen. Bei Zusatz von so viel Kali, als zur Sättigung des Chlors erforderlich ist, zeigt sich nicht sofort ein Niederschlag, sondern die Auflösung nimmt nur eine bräunlichrothe

Farbe an, fast wie die Tinctura Martis alcalina Stahlii. Nach einigen Stunden entsteht aber eine Trübung, und es erscheint ein Niederschlag in röthlichgelben oder vielmehr röthlichgelbbraunen Flocken, welche im Ansehen dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich sind. Erwärmung der Flüssigkeit befördert die Abscheidung des Niederschlags; mit heißem Wasser ausgesüßt, gibt er an dieses Chlorgold und Chlorkalium ab, die sich beide zwischen den Theilchen des niedergeschlagenen Oxydes befunden haben. Das im Anfang stark gefärbte Wasser wird in kurzer Zeit farblos; doch finden sich darin noch Spuren von Gold, so daß es scheint, als sey das Goldoxyd für sich allein etwas im Wasser auflöslich. Überschüssiges Kali fällt schwarzes, kalihaltiges Goldoxyd, jedoch nur 0,1 des gelöst gewesenen Goldes betragend; die überstehende Flüssigkeit enthält Chlorkalium und Goldoxyd-Kali (goldsaures Kali). Die Baryterde verhält sich zu dem Chlorgold, wie Kali, da aber die Anziehung der Baryterde zu dem Goldoxyd größer ist, so enthält der Niederschlag, selbst wenn nur wenig Baryterde angewandt worden, immer etwas von dieser Erde, auch Chlor wird hartnäckig darin zurückbehalten. Bei Überschuß der Baryterde fällt wasserfreies Goldoxyd nieder, das aber auch Baryterde enthält; sie kann durch hinlänglich concentrirte Salpetersäure entfernt werden; die Säure muß man jedoch nachher mit Wasser verdünnen, um nicht damit zugleich Goldoxyd wegzunehmen. Die Flüssigkeit, welche über dem durch Baryterde im Überschuß gefällten Goldoxyd steht, ist farblos und enthält Chlorbarium und Goldoxyd-Baryt (goldsaure Baryterde). Wird sie an der Luft verdunstet, so scheidet sich daraus ein violetter Niederschlag ab, bestehend aus einem Gemenge von Goldoxyd und kohlensaurem Baryt. Zur Darstellung des Goldoxyds zum pharmac. Gebrauch eignet sich daher die Baryterde nicht, weil das dadurch gewonnene Oxyd Baryterde enthält, wovon es schwer zu befreien ist.

Das Goldoxyd ist als Hydrat ein kastanienbraunes Pulver, das bei dem Siedgrad des Wassers in schwarzes wasserfreies Oxyd übergeht, dabei aber auch theilweise zu Metall reduzirt wird. Wenn man das aus der Goldauflösung gefällte Hydrat, statt mit verdünnter, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so wird es ebenfalls in Oxyd verwandelt. Das Goldoxydhydrat löst sich ohne Rückstand in Salzsäure auf; das Oxyd hinterläßt aber stets etwas hergestelltes Metall. Das von Vauquelin (Schweig. Journ. für Ch. u. Phys. 3 B. S. 329) durch Kali gefällte Goldoxyd, das nach dem Trocknen getrocknetem Blut glich, zerrieben aber ein pomeranzengelbes Pulver gab, schmeckte herb metallisch, erregte Speichelfluß, theilte dem Wasser etwas Goldoxyd mit, durch Eisenvitriol fällbar, zuerst neben Chlor, später ohne dieses (nach Pelletier, so fern etwas anhängendes Goldoxydkali sich dem Wasser mittheilte), und war mit Hinterlassung von etwas braunen Goldpulvers in Kalilauge löslich. Das Goldoxyd zersetzt sich am Lichte und in der Wärme, und wird nur von der Salzsäure aufgelöst. Hydrobromsäure und Selensäure reduziren es noch unter der Glühhitze vollständig. Es besitzt mehr die Eigenschaften einer Metallsäure, als die einer Base, ver-

einigt sich daher mit den Alkalien und alkalischen Erden zu salzartigen Substanzen, welche goldsaure Salze genannt werden. Pelletier (Schw. Journ. für Ch. u. Ph. XXXI. B. S. 305) fand, daß sich das durch Bittererde gefällte Goldoxyd, nachdem es durch kochendes Wasser gänzlich von Chlormagnium befreit worden, in Ätzkalilauge auflöste, welche Auflösung beim Abdampfen, ohne deutlich zu krystallisiren, etwas Goldoxyd absetzte, und die, mit Salzsäure übersättigt, eine gelbe Goldauflösung lieferte, und, mit Schwefel- oder Salpetersäure übersättigt, einen gelben Niederschlag von Goldoxydhydrat gab, welcher bei größerer Concentration schwarz wurde. Wenn daher die Goldauflösung mit großem Überschuß von Kali gefällt wird, so nimmt das Kali einen Theil des Goldoxyds auf, und das niederfallende Oxyd beträgt nur wenig, enthält aber etwas Kali, hat auch durch den Verlust des Wassers eine solche Cohäsion erlangt, daß es sich nicht in Kalilauge weiter auflöst; es ist demnach Goldoxydkali mit vorwaltendem Goldoxyd. Das Kali kann daraus nicht mit Wasser, sondern nur durch Salpetersäure entfernt werden.

Goldoxyd und Ammoniak verbinden sich mit einander zu einer schon längst bekannten Zusammensetzung, dem Knallgold (Aurum fulminans), welches in den frühern Zeiten auch als Arzneimittel angewendet wurde. Es bildet sich, wenn man die mit 6 Theilen Wasser verdünnte Goldauflösung mit Ätzammoniakflüssigkeit niederschlägt. Der entstandene Niederschlag, der sich viel schneller abscheidet, als der durch die fixen Alkalien bewirkte, muß gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit der größten Vorsicht ohne alle Wärme getrocknet werden. Er beträgt selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen 0,25 mehr am Gewicht, als das aufgelöste Gold. Man erhält das Knallgold gleichfalls, wenn man eine Goldauflösung, die mit einem aus Salpetersäure und Salmiak zusammengesetzten Königswasser bereitet worden, durch ein feuerbeständiges Alkali präcipitirt, oder wenn das reine Goldoxyd mit Ammoniakflüssigkeit digerirt wird. Das Goldoxyd zieht schon das Ammoniak, welches gasförmig in der Luft verbreitet ist, daraus an und verwandelt sich in Knallgold (Scheele in Crells chem. Annal. 1785. 1. B. S. 59). Das Knallgold ist ein gelbbraunes Pulver, geschmacklos, unauflöslich in Säuren und Wasser, aber auflöslich in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit. Es muß mit großer Behutsamkeit behandelt werden; denn es zersetzt sich mit heftigem, gefährlichem Knall und schwacher Flamme in Gold, Stickgas, Ammoniak und Wasser bei dem geringsten äußern Anlaß, z. B. wenn es gedrückt, gerieben, gestoßen oder erwärmt wird, so daß dabei die Geräthe oder Gefäße, worin die Explosion erfolgt, zerschmettert werden. Das Knallgold darf daher nie in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, sondern bloß in einem kleinen mit Papier verbundenen Glase aufbewahrt werden. Schon ein halber Gran davon, in einem Löffel über einer Lichtflamme erhitzt, verpufft mit einem sehr durchdringenden und starken Knall. Wird eben so viel zwischen starkem Papier eingeleimt und das Papier über das Licht gehalten, so findet sich nach der Detonation das Papier oben und unten durchlöchert, an den Seiten auseinander gerissen und inwendig roth gefärbt. Die

Wirkung des Knallgoldes erstreckt sich folglich nach allen Richtungen. Detonirt zufällig eine größere Portion Knallgold, so verursacht sie die fürchterlichsten Zerstörungen; doch steht seine Heftigkeit der des Knallsilbers nach. Wird das Knallgold mit Wasser angefeuchtet, so platzt es nicht auf einmal, sondern knistert, wie Kochsalz, nach und nach ab, so wie seine Theilchen trocken werden. Ist es zuvor mit größeren Mengen von Schwefel, oder einer andern pulverartigen trocknen Materie behutsam gemengt worden, so zersetzt es sich beim Erhitzen ohne Explosion. Auch wenn Knallgold in einem starken, dichten, fest verschlossenen Gefäße stark erhitzt wird, unterbleibt die Detonation. Die Zerlegung des Knallgoldes in die vor angeführten Produkte erfolgt auf die Weise, daß ein Theil des Ammoniaks zerlegt wird, dessen Wasserstoff sich mit dem Goldoxyd zu Wasser verbindet, während der andere Bestandtheil des Ammoniaks, nehmlich der Stickstoff, frei wird. Dieser sowohl, als das entstandene Wasser und das unzersetzt gebliebene Ammoniak werden durch die Wärme in dem Augenblick, da sie entbunden und gebildet werden, in Gas und Dämpfe verwandelt, deren große Ausdehnung die stattfindende Explosion veranlaßt. Versetzt man Goldauflösung mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak, so fällt ein mehr gelbgefärbtes Knallgold nieder, welches neben goldsaurem Ammoniak auch Chlorgold hält, erst bei höherer Temperatur und nicht so heftig verpufft, wie das reine goldsaure Ammoniak.

Mit dem Phosphor verbindet sich das Gold zu Phosphorgold, das eine blaßgelbe, brüchige Masse darstellt. Mit dem Schwefel läßt es sich zwar nicht zusammenschmelzen, es bildet sich aber Schwefelgold durch Fällung der Goldchloridauflösung mit Schwefelwasserstoffgas als ein schwarzbraunes Pulver von dunkelgelbem Strich. Das Schwefelkalium löst das Gold auf. Die bräunlichgelbe Flüssigkeit wird nach Stahl, welcher glaubte, daß Moses auf diesem Wege die Auflösung des goldnen Kalbs bewirkt habe, Aurum potabile Stahlii genannt. Der Kohlenstaub scheint einige Wirkung auf das Gold zu haben; denn wird ein Stück feines Gold anhaltend unter Kohlenstaub rothglühend erhalten, so nimmt es die schöne Farbe der venetianischen Zechinen an.

Ohnerachtet das Gold gegen Sauerstoff wenig Anziehung äußert, so kann es doch, den Versuchen Buchners (Rep. B. XXIX. S. 37) zufolge, durch seine Affinität zu den electropositiven Elementen mit diesen zugleich Sauerstoff aufnehmen oder sich in den schon mit jenen verbundenen theilen, so daß es in Berührung mit electropositiven Metallen oder mit basischen Oxyden bei einer schwachen Glühhitze, wobei es noch nicht zum Schmelzen kommt, seine metallische Natur verliert und so eigene oxydirte Verbindungen bildet. Er fand, daß, wenn man Goldblättchen mit Zinn, Zinnoxyd, Kalk, Baryt, Talkerde, kurz mit einem nicht schmelzenden, stark electropositiven Körper schichtet und bei Zutritt der Luft stark glüht, die Form der Goldblätter ganz verschwinde, und das Oxyd da, wo es mit dem Golde in Berührung war, roth werde. Bei einigen basischen Verbindungen, z. B. Kali und Natrum,

wirkt die Schmelzbarkeit zwar der Vereinigung entgegen, indessen erfolgt doch auch die Verbindung, wenn man das Gold zuerst mit dem metallischen Radikal verbindet und dann einer langsamen Oxydation unterwirft, so daß das basische Oxyd dabei nicht zum Schmelzen kommt. Die Kieselerde löst die Verbindungen des Goldes mit basischen Oxyden auf, damit gefärbte Gläser bildend. Das Goldoxyd schmilzt mit weißem Glas zu einer rubinrothen Masse zusammen. Buchner hat von diesen Verbindungen die Ansicht, daß sich darin das Gold mit dem Oxyd zu einer ternären Verbindung vereinigt habe, so daß das Sauerstoff-Quantum, welches das electropositive Metall anzieht, oder schon als Oxyd (Erde) besessen hatte, nun beiden Metallen gemeinschaftlich wird, und so ein einfaches Oxyd eines Doppelmetalls entsteht. Es würden demnach diese Verbindungen in die Categorie der organischen Zusammensetzungen übergehen, in denen auch der Kohlenstoff und Wasserstoff mit derselben Portion Sauerstoff gemeinschaftlich verbunden ist. Mengt man nach Buchner Goldblättchen mit Eisenspähnen und glüht, so geht das Gold in die Eisenspähne, und setzt man immer wieder von neuem noch mehr Gold hinzu, so entsteht endlich eine rothe, aus Gold, Eisen und Sauerstoff bestehende Verbindung, aus der Schwefelsäure das freie Eisenoxyd auszieht und die ternäre rothe Verbindung zurückläßt. Eine Verbindung des Goldes mit dem Chlor-, Jod- und Brom-Kalium bewirkte Buchner zwar auf diesem Wege nicht, glaubt aber, daß sie unter andern Umständen gelingen werde, indem schon die alten Alchemisten eine Calcinatio auri cementatoria dadurch bewirkt haben, daß sie Gold mit Kochsalz schichtenweise in einen Tiegel brachten und einige Stunden lang so weit erhitzten, daß es nicht schmolz, wodurch es sich in ein subtiles Pulver verwandelt haben soll.

Das Gold verpufft mit dem Salpeter nicht, doch wird es durch glühenden Salpeter schwach oxydirt. Kali nitrosum schlägt Gold aus seiner Auflösung metallisch nieder. Räthselhaft bleibt die Anfeuerung und Röthung des Goldes mit Salmiak und die Abblassung desselben mit Borax. Auf Veränderung des Goldes scheinen auch die Erfahrungen unterrichteter Goldarbeiter hinzuweisen, die von einem und demselben Stücke Gold bei Anfertigung verschiedener Sachen nicht selten in Farbe, Glanz und Geschmeidigkeit Abwandlungen erkannten.

Wird in eine gesättigte Goldauflösung ein Streifen Zinn gelegt, so zeigt sich um denselben bald eine purpurfarbene Trübung, und endlich setzt sich ein dunkel purpurfarbenes Pulver zu Boden, das den Namen Goldpurpur des Cassius oder mineralischer Purpur erhalten hat. Die Darstellung dieser Farbe geschieht aber auf die Weise, daß man zu einer verdünnten Goldauflösung allmählig eine sehr verdünnte wässerige Lösung des Zinnchlorürs setzt, so lange, bis eine intensivrothe Färbung entstanden ist. Die Flüssigkeit hellt sich nach und nach auf, und es fällt der Purpur nieder, der nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet wird.

Die Verfertigung eines schönen Goldpurpurs hängt von mancherlei Umständen ab; es sind dazu sehr reine Materialien, gesättigte Auflösungen und gehörige Verdünnung mit Wasser erforderlich. Beim Zusammengießen beider Auflösungen im concentrirten Zustande fällt kein Purpur, sondern bloß ein braunes Pulver nieder. Nur wenn beide Auflösungen in einem gewissen Verhältnisse zusammenkommen, entsteht der Purpur, und dann ist es am besten, die eine Auflösung mehr verdünnt, als die andere anzuwenden, so daß man von der concentrirten Zinnauflösung so lange in die sehr verdünnte Goldauflösung gießt, bis die Purpurfarbe erscheint und dann nach dem gefundenen Verhältniß die Zinnauflös. schnell unter Umrühren der Goldauflösung zusetzt. Enthalten die Auflösungen freie Säure, so entsteht der Niederschlag erst dann, wenn man in kleinen Antheilen Kaliauflösung zugießt, bis sich nach einigen Minuten der Rand der Flüssigkeit aufklärt; nur ist dabei ein Überschuß von Kali zu vermeiden, da sonst freies Zinnoxyd mit ausgeschieden wird. Fuchs (N. Jahrb. der Chem. u. Pharm. V. 267) hat ein Sesquioxyd von Zinn entdeckt, welches aus 2 At. Zinn und 3 At. Sauerst. besteht (S. Zinn). Wenn dieses Oxyd oder dessen entsprechendes Chlorid zur Bereitung des Purpurs angewendet wird, so erhält man diesen sogleich sehr schön ohne vorhergehendes Probiren. Mit Goldauflösung gibt die Lösung des Zinnsesquichlorids, wie Fuchs versichert, einen so schönen Purpur, wie er sonst nie erhalten wird. Denselben Purpur erhält man auch, wenn man unmittelbar das nasse Sesquioxyd mit Goldauflös. übergießt und umrührt; bleibt aber das Gemisch eine Zeitlang stehen, so zersetzt sich der Purpur wieder größtentheils, zumal wenn die Goldauflösung nicht sehr verdünnt war, indem er sich theils völlig metallisch reduzirt, theils sich mit Zinnoxyd in der vorhandenen freien Salzsäure wieder auflöst. Fuchs (J. f. pr. Ch. V. S. 318) fand, daß, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit einer Lösung von Eisenchlorid so lange vermischt, bis letztere die Farbe verloren und einen Stich ins Grünliche bekommen hat, dann durch kohlens. Kali Zinnsesquioxyd gefällt werde. Um dieses aber zur Darstellung des Goldpurpurs zu benutzen, ist es nicht nöthig, dasselbe zu fällen und wieder zu lösen, sondern man kann unmittelbar jene Mischung von Zinn- und Eisenauflös. anwenden, da dieselbe mit Wasser verdünnt und der gehörig verdünnten Goldauflös. zugesetzt, den schönsten Goldpurpur fällt. Das in der Lösung bleibende Eisenoxyd hat keinen Einfluß darauf. Lüdersdorf (Erdm. Journ. XVIII. S. 212) hat nachfolgende Vorschrift zur Bereitung des Purpurs gegeben, nach welcher er in einem vorzüglich für Glas- und Porzellanmalerei sehr geeigneten, aber mit Gummi verbundenen Zustande gewonnen wird. Es wird zuerst 1 Theil salzsäurefreies Goldchlorid in der 10fachen Menge destill. Wassers aufgelöst und die Auflösung filtrirt. Zur Auswaschung des Filters ist von der abgewogenen Menge W. etwas zurückzubehalten und damit das Auswaschen zu verrichten, damit das Verhältniß des Goldsalzes zum Goldwasser unverändert bleibt. Zur Zinnauflösung ist das sogenannte Zinnsalz der Färber, das vorher, wenn es feucht ist, zwischen Druckpapier getrocknet werden muß, in 4 Th.

destill. Wasser aufzulösen, und die Auflösung ebenfalls zu filtriren. Dann ist noch eine Gummiauflösung aus 1 Theil arab. Gummi und 3 Th. heißem, dest. W. anzufertigen, die man durch graues Löschpapier filtrirt, da sie durch Druckpapier nur schwer hindurchgeht. Jetzt vermischt man 3 Unzen dest. W. mit 28 Gran der Gummilösung, rührt das Gemisch gut durcheinander und trägt nun 14 Gran der Auflösung des Zinnsalzes hinein. Das Gefäß, in welchem die letztere abgewogen worden, ist mit etwas dest. W. auszuspühlen; denn das Verhältniß darf durchaus keine Veränderung erleiden, und man vermischt jetzt das Ganze mit 23 Gran Goldauflösung, deren Gefäß man gleichfalls, doch mit der Mischung selbst, nachspühlt. Durch den Zusatz der Gummiauflösung wird bezweckt, daß der gebildete Purpur im Augenblick seiner Entstehung aufgelöst bleibt, und es können die Auflösungen mehr oder weniger verdünnt, die Zinnauflösung in Überschuß seyn, die eine oder die andere eingetröpfelt werden, immer wird man, durch Eintröpfeln bis zur Erreichung der richtigen Farbennüance und nachheriges Niederschlagen mit Alkohol den Purpur von der rechten Beschaffenheit erlangen können. Beim Operiren mit größeren Quantitäten mischt man die durch eine Probe gefundenen Verhältnisse auf einmal zusammen. Der Purpur wird jetzt aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol ausgefällt, von dem man so lange hinzufügt, bis eine starke Trübung erfolgt. Ist die Säure in der Auflösung vorher neutralisirt worden, so ist zur Fällung von einem Alkohol von 75 PC. Tr. ungefähr das 2fache, außerdem das 3fache Gewicht der Flüssigkeit erforderlich. Die Masse ist einigemal umzurühren, damit die noch in der Flüssigkeit schwimmenden kleinen Flocken von dem bereits festern Coagulum aufgenommen und schneller mit zu Boden geführt werden. Die Flüssigkeit erscheint nun über dem Niederschlag stehend, zwar noch klar, enthält aber noch etwas von dem Präcipitat vermöge des überschüssigen Gummi zurück. Dieser Antheil fällt zwar auf Zusatz von Alkohol auch noch nieder, hat aber ein blaßes Ansehen, beträgt nur wenig und ist daher nur bei größeren Quantitäten noch besonders zu fällen. Der Purpur wird nun mit etwas Alkohol versetzt, wodurch er sich mehr verdichtet, dann auf ein Filter gebracht, wenn alles Flüssige abgetröpfelt ist, im Filtrum zwischen Löschpapier vorsichtig ausgedrückt und dann, wenn er fest erscheint, vom Filtrum abgelöst. Da die bei der Bildung des Purpurs freiwerdende Salzs. immer einen nachtheiligen Einfluß auf die Farbe des Purpurs ausübt, so kann zwar derselbe dadurch entfernt werden, daß man die Säure genau neutralisirt; aber es ist besser in der Goldauflösung, welche man, nachdem die gehörige Quantität abgewogen ist, zu dem Ende mit 2 Th. Wasser verdünnt, 10 Gran doppelt kohlensaures Kali aufzulösen, und dieselbe dann dem, wie früher, bereiteten Gemisch zuzugießen, indem die Goldauflös. durch das doppelt kohlens. Kali keine Zersetzung erfährt, und die Salzs., welche in dem Augenblick, wo sich der Purpur bildet, frei wird, sogleich mit dem Kali in Verbindung tritt. Da der gewonnene Purpur noch mit überschüssigem Gummi auch etwas Chlorkalium oder freier Salzs. verbunden ist, so muß er zuerst mit etwas Alkohol fein gerieben, dann mit schwachem Alko-

hol von 50 PC. 3 Minuten lang gekocht, und hierauf das Ganze mit gleichviel Wasser verdünnt werden. Hat sich der Purpur abgesetzt, so wird er nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit noch 2mal mit doppelt so viel Wasser ausgewaschen. Erfolgt nach der letzten Abwaschung die Absetzung des Purpurs langsam, so befördert etwas Alkohol die Coagulation desselben, worauf man ihn aufs Filtrum bringt. Ist das Flüssige abgelaufen, so wird der Purpur mit Fließpapier ausgedrückt, mit einem stumpfen Messer von dem Filtrum abgenommen und dann in einer Porcellanschale ausgetrocknet. Er stellt nach dem Trocknen, wobei er, so voluminös er auch vorher war, zu verhältnißmäßig sehr geringen Mengen zusammentrocknet, eine ganz dunkelfarbige, jedoch nicht schwarze, und mehr oder weniger glänzende Masse dar. Der Alkohol kann aus den verschiedenen dabei erhaltenen Flüssigkeiten durch eine einfache Destillation wieder gewonnen werden. Der Goldpurpur behält noch über 100° sein Wasser, verliert es aber in der Glühhitze und wird dadurch, ohne Sauerstoffgas zu entwickeln, zu einem nicht von Salzsäure angreifbaren, ziegelrothen Gemenge aus Gold und Zinnsäure. Mit Salpeter geschmolzen, liefert er, außer zinnsaurem Kali, ein weißes, zinnhaltiges Goldkorn. Königswasser nimmt aus ihm alles Gold und etwas Zinn auf unter Zurücklassung des größten Theils des Zinnoxyds; Salzsäure löst allmählig das Zinnoxyd daraus auf, fein zertheiltes metallisches Gold zurücklassend; verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure erhöhen, etwas Zinnoxyd auflösend, die Farbe des Purpurs. Der Goldpurpur löst sich in wässerigem Ammoniak vollkommen zu einer intensiv purpurrothen Flüssigkeit auf, die, ohne etwas zu hinterlassen, durchs Filtrum geht. Das Wasser zersetzt sie nicht, wie viele andere Metallauflösungen; durch die Destillation, wobei sich das Ammoniak verflüchtigt, setzt sich der Purpur ab, desgleichen wird er auch durch Säuren ausgeschieden. Wird diese Auflösung in einer verschlossenen Flasche längere Zeit hindurch täglich von der Sonne beschienen, so fängt sie an einen Stich in's Violette zu bekommen, wird dann lasurblau, und es fällt alles Gold metallisch nieder, während Zinnoxyd-Ammoniak in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Mit Glasflüssen läßt er sich zusammenschmelzen, diese roth färbend, dient daher zur Malerei auf Emaille, Porcellan, so wie zur Bereitung künstlicher Rubine.

Nach Proust ist der Goldpurpur eine chemische Verbindung von metallischem Golde mit Zinnoxyd. Nach Berzelius besteht er aus 28,2 Gold, 64,0 Zinnoxyd und 7,6 Wasser. Er sieht ihn aber als eine Verbindung des rothen Goldsuboxyds mit Zinnoxydul an. Fuchs betrachtet den Goldpurpur zusammengesetzt aus Goldoxydul und Zinnoxyd + einer Verbindung des Zinnoxyduls mit Zinnoxyd und 3 At. Wasser. Daß übrigens der Purpur keine mechanische Verbindung aus Gold und Zinnoxyd sey, hat schon Proust (Gehl. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 477) zu zeigen gesucht, und in der That besitzt derselbe auch solche Eigenschaften, die mehr einem Gemisch, als einem Gemenge zukommen. Proust findet den Hauptgrund für diese Meinung vorzüglich darin, daß sich der Purpur so leicht und vollkommen im Ammoniak auf-

löse; denn die metallischen Niederschläge des Goldes lösen sich gar nicht, das Zinnoxyd aber nur unvollkommen im Ammoniak auf.

Mit den meisten Metallen läßt sich das Gold leicht verbinden, und von diesen Legirungen ist besonders die mit Kupfer zu beachten. Das Kupfer ertheilt dem Golde eine höhere Farbe, größere Härte und Leichtflüssigkeit, ohne ihm viel von seiner Geschmeidigkeit zu rauben, daher setzt man es dem Golde in geringer Menge zu, wenn es zu Münzen und zur Goldarbeit bestimmt ist, wozu das reine Gold zu weich seyn und sich beim Gebrauche bald abnützen würde. Die Versetzung des Goldes mit Kupfer heißt die rothe Karatirung. Der Grad der Versetzung des Goldes mit Kupfer wird nach Karaten und Grainen ausgedrückt, welche anzeigen, wie viel feines Gold in der Mark des legirten enthalten ist. Ist das Gold rein und ungemischt, so heißt es eine feine Mark, oder 24karätiges Gold; hat es einen Zusatz von andern Metallen, so heißt dieß eine rauhe oder beschickte Mark. Der Ausdruck: das Gold hat 18,20 Karat u. s. w., will demnach so viel sagen, in einer Mark sind 18 oder 20 Karat Gold enthalten, das Übrige ist Zusatz. Das feinste ausgeprägte Gold sind die kremnitzer Dukaten, diese halten 23 Karat 9 Grän. Das Kupfer schlägt das Gold aus seiner Auflösung metallisch nieder. Das Gold wird auf dem Probierstein mit sogenannten Probirnadeln, wie beim Silber angegeben worden ist, geprüft. Eine einfache Goldprobe ist die, den zu prüfenden Gegenstand an einem gewöhnlichen Feuerstein zu reiben; darauf, wenn das Metall auf dem Steine hinreichend sichtbar ist, die Flamme eines stark geschwefelten Schwefelholzes an das Abgeriebene zu bringen, wo dann das Verschwinden desselben ein sicherer Beweis seyn wird, daß das zu prüfende Metall kein Gold war. Reines Gold muß sich in Königswasser, welches zu diesem Zweck aus 1 Theil Salpetersäure von 40° nach Baum. Areometer und 4 Th. Salzsäure von 12° zusammen zu setzen ist, ohne Rückstand auflösen; wird die Auflösung mit einem Überschuß von Ammoniak ganz zu Knallgold niedergeschlagen, so darf die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nicht blau erscheinen, sonst ist im Gold Kupfer vorhanden gewesen.

Das Chlorgold wird unter dem Artikel Chlor eine Stelle finden.

Ob die unedlen Metalle in Gold oder überhaupt ein Metall in ein anderes verwandelt werden kann, dieß ist eine Frage, die man viele Jahrhunderte hindurch mit „Ja!“ beantwortet hat. „In neuern Zeiten,“ sagt der würdige Ferdinand Wurzer (Vergl. dessen Handbuch der populären Chemie 1826 S. 182), „hat man unleugbar das Kind mit dem Bade ausgeschüttet. Man entdeckte eine zahllose Menge von Betrügern und Betrogenen; man entschleierte die Grundlosigkeit vieler hundert Geschichtchen, welche bald auf Erdichtung, bald auf Täuschung hinausliefen, und das bestimmte die Mehrzahl, die Frage unbedingt mit Nein! zu beantworten. Ich gestehe freimüthig,“ fährt Wurzer fort, „daß ich durchaus nicht begreife,

„wie man die Möglichkeit der Metallverwandlung bestreiten könne. Die „Metalle sind Arten einer eigenen Klasse von Körpern; und es sollte un„möglich seyn, eine Art in die andere umzuändern? Daß man den süßesten „Körper, den Zucker, in mehrere Säuren verwandeln, den durchsichtigsten „Körper, den Demant, in den undurchsichtigsten, die Kohle, umändern kann; „daß man Erden und Alkalien zu desoxydiren und aus ihnen Metalloide dar„zustellen vermag u. s. w., ist nicht allein meines Erachtens bewundernswer„ther, sondern war auch weniger vorherzusehen, als die Verwandlung eines „Metalles in ein anderes. Obschon wir freilich noch kein Metall in seine „Bestandtheile zu zerlegen im Stande sind, so ist es dennoch nicht allein mög„lich, sondern sogar wahrscheinlich, daß man aus andern Metallen schon „Gold gemacht habe. Konnte nicht der Zufall Einzelne bei dem rastlosen „Bestreben und den buntscheckigsten Mischungen, die sie in den verschiedensten „Graden der Temperatur behandelten, begünstigen?"

Es fehlt in der That nicht an Gründen, die für die Zerlegbarkeit der Metalle sprechen. Die Summe der Merkmale, die man Charakter nennt, ist bei gemischten Substanzen gewissen Modulationen unterworfen, je nachdem dieser oder jener Bestandtheil vorwaltet, ab- oder zunimmt. Die zahllosen Sorten der fetten und flüchtigen Öle, der Weine u. s. w. sind Beispiele davon. Bei nicht zusammengesetzten Körpern, wo die Ursache dieser Abwandlung wegfällt, steht mit Recht zu erwarten, daß ihr Character ganz unverändert bleibt; allein so findet es sich nicht durchaus bei den Metallen, wie die schon oben erwähnten Veränderungen des Goldes beweisen, wo kein wägbarer Ab- oder Zugang dieselbe bedingt. Bei der Klassifikation der Körper werden die einander ähnlichen zu einer Familie gerechnet, weil sich voraussetzen läßt, daß sie in ihrem chemischen Bestand etwas Gemeinsames haben, die Gattungen und Arten aber durch Zusätze oder Verhältnisse verschieden sind. Die Pflanzensäuren bestehen alle aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff; aber Verhältnisse und verschiedene Anordnungen der kleinsten Theilchen dieser Elemente bestimmen die Eigenthümlichkeit der Arten. Bei nicht zusammengesetzten Körpern fällt dieses Gemeinsame, die Ursache der Ähnlichkeit, weg, und sonach darf als Grundsatz angenommen werden, daß chemische Einheiten ganz ungleichartig erscheinen müssen. Die Familienähnlichkeit der Metalle ist aber unverkennbar und nie in Abrede gestellt worden; also darf in ihnen auch ein Gemeinsames angenommen werden, es möge nun Mercurius heißen oder anders. Dann müssen wir aber noch nach der specifischen Verschiedenheit der Metalle, Nebenbestandtheile in ihnen annehmen, und so wie der Chemiker durch geschicktes Ab- und Zuthun die eine Pflanzensäure in die andere verwandelt, so ist auch die Möglichkeit gegeben, ein Metall in das andere verwandeln zu können. Es drängt sich überhaupt bei Vergleichung der einfachen Stoffe untereinander die Frage auf, ob auch die massiven Metalle mit den nur mittelbar wägbaren Stoffen, dem Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, und vollends mit den unwägbaren in gleicher Linie stehen dürften. Die Erfahrung lehrt, daß die einfachsten Stoffe, nur im Fluge

gleichsam beobachtet werden können, weil ihre vollkommen gleichartigen Theile auch vollkommen diskret, mithin unsperrbar sind. Erst dann, wenn sie mit andern Stoffen sich verbinden, werden sie durch Verwandtschaft gefesselt, gröber und darstellbar. So entwickelt Volta's Batterie Sauerstoff und Wasserstoff als unsperrbare Wesen, die später erst in Gasform sich körperlich darstellen. Ferner werden die Körper noch verdichtet, wenn Sperrbares sich mit Sperrbarem vereinigt. So werden die Grundlagen der genannten Gase flammend zu Wasser zusammengedrängt. Ebenso verdichtet sich der Schwefel bei der Sättigung mit Sauerstoff, und beide Zusammensetzungen verdichten sich noch mehr, wenn sie mit einander sich verbinden. Es gewinnt daher den Anschein, daß die allerdichtesten Körper der Natur, die Metalle, durch die innige Verwandtschaft ihrer Bestandtheile so ungemein verdichtet sind, daß ihre Zerlegung auf dem gewöhnlichen chemischen Wege nicht gelingt.

Davy (Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft. 1814. S. 451), so wie schon früher Ritter (Gehlens Journal für Chemie u. Phys. 1. B. 1806. S. 461 Anmerk.), halten es für wahrscheinlich, daß die Metalle und festen brennbaren Körper aus verschiedenen und abweichenden Verhältnissen von Wasserstoff und einer unbekannten Basis bestehen mögen, gebildet freilich zu einer Zeit, wo solche Verbindungen noch inniger möglich waren, als heute, demohnerachtet aber noch im Stande, sich als solche zu verrathen, ganz vornehmlich durch die nach Verhältniß ihrer Masse so geringe Quantität von Sauerstoff, die sie bei ihrer Oxydation höchstens aufnehmen können. Nur das Vorhandenseyn von Wasserstoff, dem eigentlichen ächten Gegensatz von Sauerstoff, kann diesen bewegen, sich mit dem Metall zu verbinden. Und wäre nun auch ein Metall vorhanden, was für die höchste Oxydation 100 Proc. Sauerstoff aufnehmen könnte, so sprächen diese doch nur für nicht mehr als 16,735 Wasserstoff in ihm. Die übrigen Antheile, welche das Oxygen unberührt läßt, müssen daher etwas gegen den Sauerstoff Neutrales (Indifferentes) seyn! Gelänge es uns nur erst, auch nur von einem einzigen Metalloxyde das Wasser, was bei seiner Oxydation sich erzeugte, abzudestilliren, so würde nur eine Erde (vielleicht das nehmliche, was die ältern Chemiker unter ihrer Grunderde eines jeden Metalls verstanden haben) zurückbleiben. Es sind dann auch Hydrürs von gemischten Erden möglich, welche den Grund von den vielen Metallen abgeben können. Wenzel (dessen Einleitung in die höhere Chemie 1773) betrachtete die Metalle sämmtlich als zusammengesetzte Substanzen und führte Bestandtheile auf, die aus ihnen geschieden, und aus welchen sie ebenso wieder hergestellt werden könnten. Er reichte eine Schrift nebst einigen Präparaten der k. dänischen Akademie der Wissenschaften ein, welche die Zerlegung der Metalle in ihre Bestandtheile als Preisaufgabe gestellt hatte, und diese Schrift wurde durch den ihm ertheilten Preiß gekrönt, ohnerachtet seine Arbeit nur unvollständig ausgefallen war. (Kastners Beiträge zur Begründung einer wissenschaftlichen Chemie 1806, dann Schmieders Geschichte der Alchemie 1832 enthalten über den abgehandelten Gegenstand das Weitere, und vorzüglich ist

Schmieders klassisches Werk, welches wir hier vorzüglich benutzten, ganz dazu geeignet, die Alchemie aus dem richtigen Gesichtspunkt aufzufassen, der durch Wieglebs einseitige „Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie oder der eingebildeten Goldmacherkunst ꝛc. 1777" so ganz zum Nachtheil der Wissenschaft verrückt worden war). So thöricht das Bestreben ist, wirklich auf den Zweck, die unedlen Metalle in Gold oder Silber zu verwandeln, hin zu arbeiten, zu dessen Erreichung man keine größere Hoffnung hat, als der etwa besitzt, welcher seine ganze Habe in die Lotterie setzen wollte, um das große Loos zu gewinnen, so wäre doch sehr zu wünschen, daß die Untersuchung der Metalle auf wissenschaftlichem Wege nicht ganz so vernachläßiget würde, als es in neuester Zeit geschieht, wo fast nur Pflanzenanalysen zu Tage gefördert werden.

Baryta. Terra ponderosa. Baryterde. Schwererde.

Man trifft diese Erde nicht in reinem Zustande in der Natur an; sondern entweder mit Kohlensäure verbunden im Witherit, oder mit Schwefelsäure verbunden im schwefelsauren Baryt. In der neuern Zeit hat man sie auch, wiewohl nur in sehr geringer Menge, im Pyrmonter Wasser und in einigen andern Mineralwassern angetroffen. Um die Baryterde rein darzustellen, kann man sich des salpetersauren oder kohlensauren Baryts, so wie auch des Schwefelbaryums bedienen.

a.) Aus dem salpetersauren Baryt wird dieselbe gewonnen, wenn man diesen im gepulverten Zustande in einem silbernen, porcellanenen oder hessischen Schmelztiegel, welcher nur zur Hälfte damit angefüllt seyn darf, und, damit keine Kohlen hineinfallen, bedeckt seyn muß, zwischen Kohlen so lange erhitzt, bis die Säure desselben zersetzt und weggetrieben ist. Das Feuer ist dabei anfangs so lange gelinde zu unterhalten, bis der schmelzende Barytsalpeter dicklich wird und einsinkt; dann ist es aber nach und nach bis zur starken Rothglühhitze zu bringen und so lange zu unterhalten, bis der Inhalt des Tiegels zu einer porösen oder erdigen Masse erstarrt ist, d. h. bis ein in den halb geöffneten Tiegel gehaltener glimmender Holzspan sich nicht mehr entzündet. Nach dem Erkalten nehme man den im Tiegel befindlichen Baryt heraus und hebe ihn in einem Glase, das mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, auf. Buchholz (Theorie u. Prax. d. phar. Arb. 1. Th. S. 220) bedient sich zum Ausglühen des Barytsalpeters kleiner Apothek.-Töpfchen von gewöhnlichem Töpferzeuge, die 4 bis 8 Unzen Wasser zu halten fähig sind, stellt mehrere derselben in einen Windofen, ein jegliches auf ein Ziegelstück, und so, daß noch Raum zum Durchstreichen der Luft bleibt, bedeckt ein jedes mit einem Ziegelstück, erwärmt die Töpfchen ebenfalls nur nach und nach und erhält sie dann so lange im Glühen, bis die Zersetzung des Barytsalzes gänzlich erfolgt ist.

b.) Kohlensaurer Baryt wird mit $\frac{1}{10}$ feinen Kohlenpulver oder Kienruß innigst gemengt, das Ganze mit etwas Tragantschleim oder fettem Öl zu