Nachträge.

Acetum.

Zusatz zu S. 4. 1. Bd.

Essigbildung. Dieselbe besteht, wie Liebig (Annal. d. Pharm. XX. S. 113) gezeigt hat, in einer Entwasserstoffung des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft und darauf folgenden Oxydation des so gebildeten Produkts, Aldehyd, durch neuen Sauerstoff zu Essigsäure. Es werden dazu erfordert auf 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff, 2, um 4 At. Wasserstoff dem Alkohol zu entziehen, 2, um den gebildeten Aldehyd zu Essigsäure zu oxydiren. 100 Pfd. Alkohol werden also mit 69 Pfd. atmosphärischem Sauerstoff 169 Pfd. eines Essigs liefern, von dem eine Unze 424 Gran kohlensaures Kali sättigt. Dieses Resultat wird aber, da Essigsäureverlust nicht zu vermeiden ist, nie erreicht. Soll die Essigbildung im guten Gange bleiben, so muß die Luft des Lokals, worin sich die Essigbilder befinden, von Zeit zu Zeit vollständig erneuert werden, welches man dadurch bewerkstelligen kann, daß man über jedem Essigbilder von der Decke oder Wand des Lokals Öffnungen anbringt, deren Oberfläche gleich ist der Oberfläche der Löcher im obern Boden des Essigfasses. Gewöhnlich wird aber in den Fabriken der Luftwechsel nur durch die Ritzen und zufälligen Öffnungen herbeigeführt, daher denn auch der Essig sehr oft einige Zeit nach Anfang der Essigbildung aus Mangel an Sauerstoff an Stärke abnimmt. — Bei einem schlechten Gang der Essigbildung verschwindet aber zuweilen der Alkohol, ohne ein Äquivalent Essigsäure zu geben, und ohne daß man das blos aus dem Mangel an Sauerstoff erklären könnte; denn wäre letzterer Schuld, so müßte man denselben durch längere Dauer des Processes ausgleichen können. Bei schlechtem Gang erhält man aber auch durch Verlängerung des Processes keinen Essig. Dieß rührt von der Flüchtigkeit des Aldehyds her. Bleibt nemlich die Essigbildung auf der Stufe des Aldehyds stehen, und kann dieser letztere aus Mangel an hinreichendem Sauerstoff nicht schnell genug oxydirt werden, so geht er zum großen Theil mit der Luft fort; dieser Theil ist natürlich vollkommen verloren. Beim guten Gang der Essigbildung bemächtigt sich der Aldehyd in dem Moment seiner Bildung des Sauerstoffs, und läßt sich deshalb auch nicht in den Produkten nachweisen. In Fällen unvollständiger Essigbildung trifft man dagegen Aldehyd in dem nicht fertigen Essig an. Aus einem solchen Essig erhielt Liebig durch Destillation eine Flüssigkeit, welche sich durch Ätzkali dunkelbraun färbte und darauf durch Säurezusatz Aldehydharz fallen ließ, welche, mit Silbersolution und etwas Ammoniak erwärmt, deutliche Silberreduction zeigte. Er empfiehlt den Fabrikanten, den Zustand ihrer Essigbildung folgendermassen zu prüfen: Man destillirt 4 Pfd. des Essigs in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, läßt 4 Loth übergehen und erhitzt eine

kleine Menge des Destillats in einer Glasröhre mit etwas Ätzlauge. Färbt sich die Flüssigkeit, so ist Aldehyd vorhanden, und je nachdem die Färbung weingelb, gelb, gelbbraun, braun oder dunkelbraun ist, beurtheilt man die Menge des Aldehyds und die Größe des Essigsäureverlusts.

Verfälschung des Essigs mit Mineralsäuren. S. 5.

Mehrere französische Chemiker machen ebenfalls (s. Journ. de chim. med. 1838. Fevr. S. 53) darauf aufmerksam, daß in allen Weinen und Essigen schwefelsaures Kali in verschiedener Menge enthalten sey. Man muß daher jedesmal die zu untersuchende Flüssigkeit abrauchen, den Rückstand mit starkem Alkohol ausziehen und dann sowohl die alkoholische Lösung, als die wässerige der in Alkohol nicht gelösten Salze auf Schwefelsäure prüfen. Freie Schwefelsäure würde sich in ersterer finden, während schwefelsaures Kali in der letztern fast immer vorhanden ist.

Essig in Pulverform wird nach L. de Grossi erhalten, wenn man pulverisirten Cremor tartari mit starkem Weinessig befeuchtet, im Ofen trocknet, wieder pulverisirt, nochmals mit Essig befeuchtet, trocknet und so noch 4—5mal verfährt. Das Pulver wird gut in Gläsern aufbewahrt, und beim Gebrauche ½ Unze davon mit 3 Unzen Wasser oder weißem Wein vermischt; man läßt 5 Minuten stehen und gießt den Essig von dem abgesetzten Cremor tartari ab.

Aceta medicata (S. 6.)

Nach Herberger und Hoffmann (Jahrbuch der prakt. Pharm. S. 97) soll man sich zur Darstellung dieser Präparate einer mit 12 Theilen Wasser verdünnten Essigsäure von 1,05 spec. Gew. und der kalten Infusion bedienen. Von den 72 Arten medizinischer Essige, die man in den verschiedenen Dispensatorien verzeichnet findet, sind heut zu Tag in Bayern nur noch 2, in Preußen aber sechs gesetzlich vorgeschrieben. — Zunächst lassen sich die medizinischen Essige in zwei Arten unterscheiden:

a.) solche, in welchen narkotische und drastische Principien aufgelöst sind, und

b.) solche, welche aromatisch-bittere Stoffe, ätherische Öle und Farbstoff enthalten.

Die wichtigeren von den zur ersten Reihe gehörenden sind: Acetum Colchici, Scillae und Veratri albi. Zur Reihe b gehören: Acetum aromaticum, Rosarum und Rubi Idaei.

Der Acetum Colchici soll nach der Pr. Pharm. aus den getrockneten Wurzeln bereitet werden, die aber viel weniger von dem scharfen Princip und dem Alkaloid enthalten, als die frischen; in beiden sind aber viele schleimige und andere unwesentliche Bestandtheile befindlich, die in den Essig übergehen und viel zu seinem rascheren Verderbnisse beitragen. Bei Vergleichung

des aus getrockneten Wurzeln (im Verhältniß von 1 Th. Wurzel zu 9 Th. Essig) bereiteten Essigs mit dem aus frischen Wurzeln (1 Theil Wurzel zu 30,5 Essig; denn von 100 Th. frischer Wurzeln bleiben nach dem Trocknen 29¼ Th. übrig) dargestellten, fallen fast alle Charaktere zum Nachtheil des erstern aus. Bei beiden ist der Geschmack eigenthümlich scharf sauer und zugleich stark bitter, der Geruch scharf sauer, — allein dies alles in erhöhtem Grade bei dem aus frischen Wurzeln bereiteten, der auch durch Ammoniak und Galläpfeltinktur stärker gefällt wird, was größeren Alkaloid-Gehalt verräth. Dagegen ist dem aus trocknen Wurzeln dargestellten Essig eine minder schleimige Beschaffenheit eigen. — Da die Samen der Zeitlose das meiste Alkaloid (1. B. S. 684) enthalten, so eignen sich diese am zweckmäßigsten zur Bereitung des Acet. Colch. Ein damit dargestellter Essig ist weniger schleimig und scharf, als beide vorhergehende Essige, wird aber durch Ammoniak verhältnißmäßig reichlicher gefällt.

Der Acet. Colchic. läßt nach einiger Zeit einen schleimigen, bitter scharf schmeckenden, zugleich salzigen Bodensatz fallen, der Wurzelessig schneller, als der Samenessig. Ein Zusatz von wenig Alkohol hindert auf längere Zeit diese Ausscheidung.

Acetum Scillae ist, aus der frischen Wurzel bereitet, von scharf saurem Geruch, schleimig saurem, dann äußerst scharfem, bitterm, eckelhaftem Geschmack und, gleich dem aus der trocknen Wurzel bereiteten, von braunrother Farbe. Letzterer ist zwar gleichfalls von bitterem, aber nur wenig scharfem Geschmack.

Beide Essige lagern mit der Zeit, gleich dem Zeitlosenessig, einen aus Gerbstoffabsatz, Kalkcitrat und scharfem Princip bestehenden Bodensatz ab; die frühere Zersetzung des schleimreichern, aus den frischen Wurzeln bereiteten Essigs wird durch geringen Alkoholzusatz vermieden.

Acetum Veratri albi, aus 1 Theil trockner, weißer Nieswurzel mit 9 Theilen Weinessig bereitet, besitzt eine hellbräunliche Farbe, scharfen Geruch und sehr scharfen, im Schlunde kratzenden, kaum bittern Geschmack. Er wird durch Ammoniak und Galläpfeltinktur seines Veratrin-Gehalts wegen reichlich und stärker, als Zeitlosenessig, gefällt.

Die Ursache der Selbstentmischung dieser Essige ist zuvörderst die nämliche, welche auch die Selbstzersetzung des gewöhnlichen Essigs so leicht herbeiführt. Es ist nach Kützing ein organisch-chemischer Proceß, der durch die Gegenwart schleimiger und ähnlicher Stoffe erweckt wird, und zur Erzeugung niederer Pflanzen-Organismen führt. Die Erfahrung lehrt, daß, je schleimiger ein Essig, desto rascher sein Verderbniß. Auch andere sogenannte organisch-chemische Stoffe, welche zugegen seyn können, z. B. Zitronensäure, Weinsäure u. s. f. geben im freien sowohl, als im gebundenen Zustande, zu solchem Lebens-Processe Veranlassung. Die Bedingung zu diesem, übrigens noch nicht genügend erforschten, Lebensproceß, scheinen zunächst Luft, erhöhte Wärme, und wahrscheinlich auch Licht zu seyn. Es ist daher zur Erhaltung der medizinischen Essige alles aufzubieten, jene bedingende Momente

fern zu halten, und dann auch nichts Unwesentliches, was die Elemente der Schleim-Bildung in sich trägt, hinzuzufügen. Deshalb ist es zweckmäßig, statt des rohen Essigs eine verdünnte Säure zur Bereitung der medizinischen Essige anzuwenden, dieselben stets an dunklen, kühlen Orten und in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Man verschließe die letztern mit Kork und darüber gebundener nasser Rindsblase, welches dem Verschluß mit eingeriebenen Stöpseln vorzuziehen ist. Essige, welche in locker verschlossenen, oder auch mit guten Glasstöpseln versehenen Gläsern nach 4—6 Wochen schon beträchtliche Sedimente deponirt hatten, waren, mit Blase verschlossen, noch völlig unverändert erhalten und lagerten binnen ¼ Jahr nur Weniges ab. Diejenigen Gläser, deren Inhalt zur allmähligen Verwendung bestimmt ist, kann man blos mit trockner Rindsblase fest verbinden, was die Bequemlichkeit der leichtern Eröffnung und der mehrmaligen Verwendung derselben Tektur gewährt.

Acidum aceticum (1. B. S. 14.)

Wenn man nach Dumas krystallisirte Essigs. im Sonnenlichte mit trocknem Chlorgas stehen läßt, so entsteht eine krystallisirbare, flüchtige, chlorhaltige Säure und mehrere Nebenprodukte. Die Säure kann durch Auflösen in Wasser, Abdampfen im Vacuo und Destillation über wasserfreier Phosphorsäure gereinigt werden. Sie besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserst., 6 At. Chlor und 1 At. Sauerstoff.

Ammoniacum aceticum (1. B. S. 17.)

Chorcalcium und essigsaures Ammoniak zersetzen sich gegenseitig in essigsaure Kalkerde und Salmiak. Gießt man eine concentrirte essigsaure Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zu einer ebenfalls concentrirten Auflösung des Chlorcalciums, so entsteht nach jedem Zutröpfeln ein Gewebe von nadelförmigen Krystallen. Wendet man eine neutrale essigsaure Ammoniakflüssigkeit von dünner Syrupsconsistenz an (man erhält dieselbe, wenn man die essigs. Ammoniakflüssigkeit in eine flache Schale gießt, und diese unter einer großen Glasglocke durch Sonnenwärme, die Luft zuweilen erneuernd, verdunsten läßt), so gesteht beim Zugießen zur conc. Chlorcalcium-Auflösung, wobei sich Wärme entwickelt, das Ganze zu einer festen Salzmasse. Löst man Chlorcalcium in verdünnter essigsaurer Ammoniakflüssigkeit auf, in gegenseitig entsprechenden Verhältnissen der Salze, so hat man eine Auflösung von essigsaurer Kalkerde und Salmiak. Diese riecht aber nach essigsaurem Ammoniak. Beim freiwilligen Verdampfen an der Luft krystallisirt essigsaure Kalkerde in Nadeln heraus. — Wird die genannte Auflösung in einer Destillirgeräthschaft erhitzt, so destillirt zuerst Ätzammoniakflüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Ammoniak über, dann saures, essigsaures Ammoniak. In der rückständigen Flüssigkeit zeigt sich eine Salzkruste und das Salz efflorescirt über die Flüssigkeit

an der Retortenwand herauf. Bald schlägt sich Salz auf den Boden der Retorte nieder, und wenn diese dann erkaltet, so krystallisirt essigsaure Kalkerde aus der Flüssigkeit in Nadeln heraus. Bei Wiederholung des beschriebenen Verfahrens, indem man die Salzmasse in der Retorte wieder in Wasser auflöst und destillirt, werden dieselben Resultate erhalten. Als aber diese Procedur 4mal wiederholt worden war, und nun die Salzmasse wieder aufgelöst und zur Trockne verdunstet wurde, erhielt man ein an den Fingern abfärbendes Salz, was in freier Luft mehrere Tage trocken blieb, essigsaures Ammoniak schwach ausdunstete, und erst nach dieser Zeit ein klein wenig feucht zu werden anfing, und dabei stärker essigsaures Ammoniak ausdunstete. Ein diesem gleich kommendes Salz wird erhalten, wenn man die Auflösung von Chlorcalcium in essigsaurem Ammoniak zur Trockne bringt. Es besteht aus essigsaurem Kalk und Salmiak, und, wie es scheint, mehr oder weniger Chlorcalcium. — Unterwirft man die trockne Salzmasse einer trocknen Destillation, so wird dieselbe erst gelb, dann grau und zuletzt schwarz; es verflüchtigt sich essigs. Ammoniak nebst Salmiak und später geht ein brenzliches Öl über. In der Vorlage befindet sich essigsaure Ammoniakflüssigkeit mit Ätzammoniak. Der schwarze Rückstand in der Retorte besteht aus Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk und Kohle.

Ähnlich wie die Mischung aus Chlorcalcium und essigsaurem Ammoniak, verhält sich auch ein Gemenge aus Chlorcalcium und Salmiak. Eine nur wenig feuchte Mischung von Salmiak und essigsaurem Kalk dunstet essigsaures Ammoniak aus, in Wasser gelöst und destillirt gibt sie Ammoniakflüssigkeit aus.

Eine Mischung aus Liq. ammon. acet. und Chlorwasser zu gleichen Theilen, zersetzt sich in Salmiak und freie Essigsäure; leitet man aber Chlorgas in Liq. ammon. acet., so scheiden sich auch ölige Tropfen von Chlorstickstoff daraus ab.

Kali aceticum (1 B. S. 20.)

Zur Bereitung des essigsauren Kalis sollte stets nur das aus dem Weinstein dargestellte kohlensaure Kali (Sal tartari) angewendet werden, denn das mit gereinigter Pottasche bereitete essigsaure Kali enthält stets ziemlich viel Kieselerde, während das mit Sal tartari dargestellte nur äußerst wenig Kieselerde beim Auflösen in Wasser hinterläßt. Durch Wiederauflösen des mit gereinigter Pottasche bereiteten essigsauren Kalis in Wasser würde sich indessen die Kieselerde größtentheils entfernen lassen.

Der Schnelleſſig gibt, mit kohlensaurem Kali gesättigt, ein sehr wenig braun gefärbtes Salz, welches recht wohl zum Arzneigebrauch angewendet werden kann.

Nach Wackenroder (Archiv der Pharmac. 15. B. S. 182. 1838) ist das Verfahren, aus schwefelsaurem Kali und Bleizucker das essigsaure Kali

zu bereiten, ganz unzulässig. Werden nemlich gleiche Atome beider Salze in gehörig verdünnter Auflösung mit einander gekocht, wie Trommsdorf vorgeschrieben hat, so findet sich dennoch in der Flüssigkeit sowohl ein schwefelsaures Salz, als auch ein Bleioxydsalz. Jenes läßt sich eben so wenig durch einen neuen Zusatz von essigsaurem Blei ganz fortschaffen, als dieses durch schwefelsaures Kali. Fügt man kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit hinzu, so wird zwar der größte Theil des Bleioxyds gefällt; allein es wird doch noch die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff braun gefärbt und läßt allmählich Schwefelblei fallen. Wenn man nun nach Absonderung des Schwefelbleies die Auflösung schwach ansäuert mit Essigsäure und zur Trockne verdampft, so erhält man zwar ein von Blei vollkommen reines und ganz weißes Salz, dasselbe ist aber außer mit vielem schwefelsauren Kali auch mit unterschwefligsaurem Kali stark verunreinigt. Macht man dagegen die Flüssigkeit zuvor nicht alkalisch, sondern behandelt man sie sogleich mit Schwefelwasserstoff, so wird auf diese Weise das Blei keineswegs vollständig entfernt, weil das in einer Salzlösung befindliche schwefelsaure Bleioxyd nicht leicht gänzlich, und wenn Säuren stark vorwalten, überhaupt gar nicht von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt wird.

Ein recht gutes Verfahren das essigsaure Kali darzustellen ist das im 1. B. S. 22 beschriebene, das kohlensaure Kali zur Zersetzung des Bleizuckers anzuwenden. Ist die Auflösung des Bleizuckers mäßig verdünnt, so schlägt das kohlensaure Kali das Bleioxyd in der Kälte so vollständig nieder, daß nur höchst geringe Spuren von Blei in der Flüssigkeit zurückbleiben, die durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zu entfernen sind. Dagegen erzeugt sich aber jedesmal, wenn Schwefelwasserstoff auf essigsaures Kali auch nur kurze Zeit einwirkt, unterschweflige Säure, indem nemlich zuerst ein Theil des essigsauren Kalis in Schwefelkalium und dieses durch den Sauerstoff der Luft in unterschwefligsaures Kali übergeht. Ein starker Überschuß von Essigsäure, so wie auch gleichzeitige Erwärmung der Flüssigkeit, verhindern wohl etwas, aber niemals ganz die Entstehung der unterschwefligen Säure. Ihre Menge vermehrt sich dagegen sehr mit der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, wenn die mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; denn es ist bekannt, daß kohlensaure Alkalien und alkalische Erden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden. Man kann daher das Vorhandenseyn der unterschwefligen Säure in dem aus essigsaurem Blei bereiteten essigsauren Kali nicht mehr als einen Fehler bei der Darstellung des Salzes betrachten. — Gereinigte Pottasche ist auch hier nicht anzuwenden, weil dadurch das essigsaure Kali mit Chlorkalium und Kieselerde stark verunreinigt, auch die Schwefelsäure durch das Bleioxyd nicht entfernt wird.

Wackenroder gibt nun folgendes abgeänderte Verfahren zur Darstellung des essigsauren Kalis: Es werden 237,5 Grm. (oder 1 At.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in 820 Grm. destillirtem oder auch Regenwasser mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Ebenso werden 86,6 Grm. (oder

1 At.) trocknes kohlensaures Kali aus Weinstein in 704 Grm. Wasser aufgelöst. Kommt es auf eine geringe Beimengung von Kieselerde und Kalkerde nicht an, so werden 236,4 Grm. (oder 1 At.) krystallisirter gereinigter Weinstein in einem Tiegel verkocht, wo dann das mit heißem Wasser ausgezogene kohlensaure Kali unmittelbar verwendet wird. Beide Auflösungen werden nun mit einander vermischt, auch wenn sie noch etwas warm seyn sollten, worauf noch so viel kohlensaures Kali hinzufügt wird, daß die Flüssigkeit das Curcumäpapier sogleich schwach bräunt. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden wird die klare Flüssigkeit durch weißes Druckpapier filtrirt, und das kohlensaure Bleyoxyd mit etwa ⅓ so viel Wasser ausgewaschen, als die ganze Flüssigkeit beträgt. Nun wird höchstens 10 Minuten lang ein mäßiger Strom von Schwefelwasserstoffgas (leicht zu entwickeln aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure) hindurchgeleitet. Hierbei entsteht nur eine sehr schwache bräunliche Färbung der Flüssigkeit (welche bei Anwendung der gereinigten Pottasche etwas stärker, bei Benutzung der Lauge von Weinsteinkohle aber äußerst gering zu seyn pflegt). Die Flüssigkeit wird sogleich erhitzt, bis schwarze Flocken sich ausscheiden, dann mit einigen Tropfen concentrirter Essigsäure angesäuert und nach einiger Digestion filtrirt, und nun in einer Porcellanschale bei mäßiger Wärme bis zur Trockenheit des Salzes verdampft. Wenn beim Festwerden des Salzes die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen wird, so bekommt das Salz ein krystallinisches Ansehen und setzt sich nicht fest an die Schale an.

Das so bereitete essigsaure Kali hat eine ganz weiße Farbe, reagirt in mäßig verdünnter Auflösung vollkommen neutral, und löst sich in Wasser auf mit reiner schwacher Trübung von Kieselerde. In der filtrirten Auflösung bringt ein starker Zusatz von Schwefelsäure nicht die allermindeste Trübung hervor, eben so wenig Schwefelwasserstoffgas eine Färbung, wenn die Auflösung auch concentrirt und alkalisch gemacht worden ist. Geringe Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Kalk sind gewöhnlich darin zu entdecken, und die unterschweflige Säure beträgt nach den Niederschlägen durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd nur äußerst wenig.

Natrum aceticum (1. B. S. 25.)

Von der Darstellung dieses Salzes gilt im Allgemeinen eben das, was bei dem Kaliessigsalz angeführt worden ist. Nur das von Glaubersalz freie kohlensaure Natrum gibt ein von Schwefelsäure freies essigsaures Natrum. Selbst durch Krystallisation des essigsauren Natrums kann das Glaubersalz nur wenig oder gar nicht, das unterschwefligsaure Natrum dagegen beinahe bis auf die allerletzte Spur getrennt werden.

Zur Bereitung des essigsauren Natrums gibt Wackenroder folgende Vorschrift: Man löse 237,5 Grm. (oder 1 At.) Bleizucker in 720 Grm. reinem Wasser auf, vermische die filtrirte Auflösung mit 179 Grm. (oder 1 At.) krystallisirten kohlensaurem Natrum, aufgelöst in 720 Grm.

Wasser, füge noch etwas kohlensaures Natrum bis zum schwachen Überschusse hinzu, und lasse das Ganze mehrere Stunden lang stehen. Das weitere Verfahren ist ganz so, wie beim essigsauren Kali. Soll das Salz krystallisirt werden, so darf die Flüssigkeit nicht bis zur schwerflüssigen Consistenz abgedampft werden; denn in diesem Fall gerinnt sie ganz zu einer schön krystallinisch-strahligen Masse. Bei solcher Lufttemperatur tritt dieses Erstarren zuweilen erst beim Anrühren der Flüssigkeit ein, begleitet von einer nicht unbeträchtlichen Temperaturerhöhung.

Zu S. 29. Cuprum aceticum.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd vermag nach Wöhler (Poggend. Ann. XXXVII. S. 166) auch mit 5 At. Wasser zu existiren und bildet dann schöne, blaue, durchsichtige Krystalle, die von der Form des Grünspans ganz abweichen. Man erhält dieses Salz, wenn man Grünspan in der Wärme (aber nicht Siedhitze) in durch Essigsäure angesäuertem Wasser auflöst und die Lösung zum Krystallisiren hinstellt. Erwärmt man einen Krystall auf 30—35, so wird er, ohne seine äußere Form zu verändern, plötzlich undurchsichtig und grün, wie Grünspan, und läßt sich durch gelinden Druck zu einer aus kleinen Krystallen von gewöhnlichem Grünspan bestehenden Masse zerdrücken. Je langsamer die Erwärmung geschieht, desto deutlicher bilden sich die Grünspankrystalle aus, am auffallendsten ist die Veränderung, wenn man den blauen Krystall in Wasser wirft. Bei dieser Veränderung scheidet der Krystall $\frac{4}{5}$ seines Krystallwassers aus, welches man dem neuen, pseudomorphen Krystall nicht ansieht, da das Wasser zwischen den neuen Kryställchen eingeschlossen bleibt, wie man beim Zerdrücken bald bemerkt. Schlippe erhielt dasselbe Salz, als er eine Lösung des essigsauren Kupferoxyds bei mittlerer Temperatur auskrystallisiren ließ, und als sich keine Grünspankrystalle mehr bildeten, die Mutterlauge erkältete; das Salz schoß jetzt in sapphirblauen, doppelt vierseitigen Pyramiden an, welche in der Wärme Wasser abgeben und grün werden, aber das verlorne Wasser und die blaue Farbe bald wieder aufnehmen, wenn man sie stark durchnäßt der Kälte aussetzt. Man kann auf letztere Art das gewöhnliche essigsaure Kupferoxyd bald in das blaue verwandeln.

Plumbum aceticum (1. B. S. 34.)

Nach der Ph. bavar. sollen 1 Theil Bleiglätte, 3 Theil Bleizucker und 9 Theil Wasser so lange gekocht werden, bis das spec. Gewicht der Flüssigkeit = 1,560 ist. Um die Umständlichkeit dieses Verfahrens zu umgehen, hat Wittstein ausgemittelt, daß man bei Anwendung von $5\frac{1}{2}$ Th. Wasser statt 9 Th. das Gemenge nur 2 bis 3 Tage in verschlossenen Kolben unter bisweiligem Umschütteln zu digeriren und dann zu filtriren braucht, um unmittelbar eine Flüssigkeit vom verlangten spezifischen Gewicht zu haben.

Kupferfreien Bleiessig erhält man bekanntlich auch mit kupferhaltiger Glätte, wenn man zu dem macerirenden Gemenge von Bleiglätte und Bleizucker metallisches Blei gibt; es ist aber dabei erforderlich, daß das Blei eine ganz reine metallische Oberfläche besitzt. Ein bereits kupferhaltiger Essig läßt sich reinigen, wenn man ihn mit Blei unter Zusatz von Bleizucker, Glätte und Wasser in dem zur Darstellung des Bleiessigs vorgeschriebenen Verhältniß macerirt.

Nach Pagen (Ann. de Ch. et Ph. 1837. Sept. S. 37) krystallisirt das neutrale essigsaure Blei ganz auf dieselbe Art aus reinem Wasser, aus verdünntem Alkohol und verdünntem Holzgeist; 100 Th. Wasser von + 12 lösen 59 Th. davon; die Krystalle verlieren im trocknen Vacuo 3 At. Krystallwasser. Das nun wasserfreie Salz ist in heißem absolutem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten. Absoluter Alkohol entzieht dem krystall. neutralen essigs. Blei ebenfalls das Krystallwasser und läßt es dann in sechsseitigen Tafeln auskrystallisiren. Beim Auflösen in Wasser nimmt das wasserfreie Salz sein Krystallisationswasser wieder auf. Behandelt man neutrales essigsaures Blei in der Kälte mit Ammoniak in geringem Überschuß, so bildet sich ein ⅓ essigsaures Blei und essigsaures Ammoniak; die Anwesenheit des letztern erhöht die Stabilität des erstern, und die erhaltene sogenannte ammoniakalische Bleilösung ist dann sehr geeignet zu Herstellung mancher Verbindungen des Bleioxyds mit organischen Substanzen. Überschuß von freiem Ammoniak in gewissem Grade bewirkt Ausscheidung von Bleioxydhydrat in Krystallen. Das 3fach basische essigsaure Blei krystallisirt in Nadeln; 18 Th. davon lösen sich in 100 Th. Wasser von 100° und krystallisiren beim Erkalten meist wieder aus; auch in etwas verdünntem Alkohol und Holzgeist ist es löslich, aber unlöslich in absolutem Alkohol. Die krystallisirte Verbindung enthält 1 At. Wasser. Durch Verbindung von 1 At. des basischen Salzes mit 3 At. des neutralen Salzes entsteht ein intermediäres Salz, welches ebenfalls 1 At. Krystallwasser enthält, in absolutem Alkohol ohne Wasserverlust löslich und durch Zusatz von Basis oder von Säure leicht in die basische oder in die neutrale Verbindung umzuwandeln ist. Man erhält dieses intermediäre Salz am leichtesten, wenn man die Lösung von 1 At. ⅓ essigs. Blei rasch eindampft und dabei allmählich 3 At. neutrales essigs. Blei zusetzt. Bei jedem Zusatz sieht man die schon ausgeschiedenen Nadeln des ⅓ essigs. Bleis wieder verschwinden, bis sie in Folge des Abdampfens von neuem erscheinen. Sind endlich ⅘ der ganzen Flüssigkeit abgeraucht, so läßt man sie einem verschlossenen Gefäße 3—4 Tage ruhig stehen. Dann sondert man die Mutterlauge ab, läßt abtropfen, preßt die Krystalle zwischen Fließpapier und trocknet sie gepulvert bei 100 im Vacuo. Von Kohlensäure wird dieses Salz in neutrales essigsaures Blei umgewandelt.

Acidum benzoicum (1. B. S. 38.)

Frikhinger (B. N. 7. S. 399) empfiehlt zur Darstellung der Benzoesäure die Methode Scheeles mittelst Kalkerde. 48 Unzen feingepulvertes gutes Benzoeharz werden nebst 12 Unzen gebrannter Kalkerde (in Hydratform) mit lauwarmem Wasser zum Brei angerührt und bei 25—30° R. unter bisweiligem Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers 4 Tage lang digerirt. Hierauf wird das Ganze mit 40 Pfund Wasser verdünnt und unter Umrühren und öfterem Nachgießen von Wasser 2 Stunden lang gekocht, so daß 30 Pfund zurückbleiben. Es scheiden sich keine Harzkuchen aus und das Gemenge bleibt pulvrig. Das Filtriren des Dekokts geht bei weitem leichter von statten, als es bei den Bereitungsarten mit Alkalien der Fall ist. Der breiförmige Rückstand auf dem Filter, der noch viel benzoesauren Kalk enthält, ist noch 3 bis 4 mal (jedesmal mit 20 Pfund Wasser bis auf 15 Pf.) auszukochen, worauf man die vereinigten Abkochungen auf 14 Pfund abdampft und noch heiß mit Salzsäure im Überschuß (14 Unzen von 1,156) zersetzt. Die sich in kleinen Krystallen ausscheidende Benzoesäure ist fast harzfrei und rein; sie ist auf einem Filter zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen und in kochendem Wasser aufzulösen; die nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals mit kaltem Wasser abgespühlt und getrocknet. Die abgegossene Flüssigkeit gibt durch Abdampfen noch reine Säure; dagegen hält die bei der Zerlegung des benzoesauren Kalks durch Salzsäure entstandene Chlorcalciumlösung fast keine Säure, wohl aber etwas Harz aufgelöst. Man erhält auf diese Weise 7 Unzen der schönsten Benzoesäure, statt daß aus gleicher Menge Benzoe bei Befolgung der von der Pr. Pharm. gegebenen Vorschrift nur 4 Unzen Säure erhalten werden. Doch ist der Rückstand von der Bereitung der Benzoesäure mit Natrum tauglicher zu Räucherpulver u. s. w., als der Rückstand von der Bereitung mit Kalk, da dieser mit Kalk und dessen Beimengungen verbunden ist. Righini (Pharm. C. B. 1837. S. 476) hat seine frühere Vorschrift zur Darstellung der Benzoesäure (s. 1. B. S. 43) geändert und gibt jetzt dafür folgende: Man nehme 1 Pfund gepulverte Benzoe, übergieße sie in einer Flasche mit 4 Pfund Alkohol von 36°, verschließe luftdicht, schüttle 2 bis 3 Stunden stark um und lasse das Ganze 2 Tage lang bei + 30 stehen. Dann filtrire man und fälle die Tinktur durch Wasser, lasse absetzen, trenne das Harz, pulverisire es, menge es mit seinem doppelten Gewicht gereinigter Thierkohle, bringe das Ganze in einer Porcellanschale ins Sandbad und lasse es mit 4 Theilen Schwefelsäure (5fach verdünnt) eine Stunde lang kochen, filtrire, behandle den Rückstand nochmals auf gleiche Weise, vereinige dann sämmtliche Flüssigkeiten, ziehe den Alkohol ab, und fälle dann mit Ammoniak. Den Niederschlag filtrirt man ab, läßt ihn abtropfen und behandelt ihn mit seinem 3fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure, löst durch Kochen auf und läßt dann erkalten. Die Benzoesäure setzt sich in Krystallen ab. Man preßt letztere zwischen Fließpapier aus, trocknet sie im Schatten, löst sie in Alkohol von 40° und läßt sie aus der Auflösung langsam wieder anschießen.

Die Benzoesäure geht mit der Schwefelsäure eine Verbindung ein; die neue Säure hat den Namen Benzoeschwefelsäure erhalten und ist Weinschwefelsäure, in welcher der Äther durch Benzoesäure ersetzt ist. Sie wird erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit überschüssiger Benzoesäure zusammenreibt, die entstandene zähe Masse mit Wasser verdünnt, die freie Schwefelsäure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt ausfällt, zu der jetzt benzoeschwefelsauren Baryt aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit Salzsäure setzt und eindampft, wo beim Erkalten schöne Krystalle von saurem benzoeschwefelsaurem Baryt anschießen, diese Krystalle dann in Wasser auflöst, die Baryterde durch Schwefelsäure ausfällt, und die Auflösung, welche jetzt reine Benzoeschwefelsäure enthält, so lange abdampft, bis der Siedpunkt auf 150 gestiegen ist, wo beim Erkalten die Säure zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Benzoeschwefelsäure zieht an der Luft Feuchtigkeit an, läßt sich ohne Zersetzung bis über 150° erhitzen und wird durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Die benzoesauren Salze, welche sich durch Sättigung der Basen mit Benzoesäure darstellen lassen, besitzen den süßlich stechenden Geschmack der Säure, sind meistens in Wasser, auch in Alkohol auflöslich; die in diesen Auflösungsmitteln unlöslichen Salze lösen sich in Auflösungen von essigsaurem Kali oder in salpetersaurem Natrum, aber nicht in salpetersaurem Kali. Alle sind durch stärkere Säuren zersetzbar, wobei sich bisweilen die Benzoesäure gleichsam als ein Rahm ausscheidet. Die benzoesauren Alkalien bringen mit vollkommen neutralen, oder etwas basischen Eisenoxydsalzen, wie schon S. 38 1. B. angeführt worden, einen röthlich weißen Niederschlag — basisches benzoesaures Eisenoxyd — hervor, man bedient sich daher des benzoesauren Natrums oder Ammoniaks gleich dem bernsteinsauren Natrum zur Trennung des Eisens vom Mangan, wenn beide Metalle gemeinschaftlich in Auflösungen vorhanden sind.

Benzin (s. 1. B. S. 45) ist auch in dem empyreumatischen Öl enthalten, welches sich erzeugt, wenn man Benzoesäuredampf über rothglühendes Eisen streichen läßt; es erzeugt sich ferner durch Destillation eines Gemenges von benzoesaurem Kali und arseniger Säure, so wie auch bei Zersetzung von Öl in sehr hoher Temperatur bei der Ölgasbereitung. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 86° ins Kochen geräth, in Eis gestellt aber fest wird und eine krystallinische Masse bildet, welche bei 7° schmilzt, in Äther und Alkohol leicht löslich ist, sich in Wasser zwar nur in geringer Menge auflöst, ihm aber doch einen starken Geruch mittheilt. Es verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung ohne Zersetzung zu einer zähen Masse, welche in wenig Wasser löslich ist. Diese Auflösung wird durch eine große Menge Wasser zersetzt; es fällt Sulfobenzid zu Boden, während Benzidschwefelsäure aufgelöst bleibt.

Man muß das Benzin ansehen als aus 12 At. Wasserstoff und 12 At. Kohlenstoff zusammengesetzt. Bei Einwirkung von gleichen At. Benzin und Schwefelsäure auf einander bilden sich 1 At. Wasser, 1 At. schweflige Säure und 1 At. Benzid, ein aus 12 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetzter Körper. Beide letztere vereinigen sich zu 1 At. Sulfobenzid, das demnach aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. schweflige Säure zusammengesetzt ist. Zugleich entsteht aus 1 At. Benzin und 2 At. Schwefelsäure 1 At. Wasser, 1 At. Unterschwefelsäure und 1 At. Benzid; beide letztern gehen zusammen eine Verbindung ein zu 1 At. Benzidschwefelsäure, die also zusammengesetzt ist aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff und 2 At. Schwefel oder, was gleich viel ist, aus 1 At. Benzid und 2 At. Unterschwefelsäure.

Das Sulfobenzid läßt sich durch Auswaschen mit Wasser und nachheriges Auflösen in Äther in schönen Krystallen darstellen, schmilzt bei 100 zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, ist in Wasser wenig, aber in Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Benzidschwefelsäure, welche von der Benzoeschwefelsäure verschieden ist und erhalten wird, wenn man die Mischung von Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Sulfobenzid abfiltrirt, die freie Schwefelsäure mit kohlens. Baryt entfernt, aus dem gebildeten, aber nicht deutlich krystallisirten Barytsalz mit einer Auflösung von Kupfervitriol, schwefelsaure Baryterde und benzidschwefelsaures Kupferoxyd bildet, welches letztere in schönen Krystallen anschießt, und aus der Auflösung dieses Salzes, durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, die Benzidschwefelsäure abscheidet, die beim Verdampfen eine krystallinische Kruste bildet. Die Benzidschwefelsäure, welche sich erst in starker Hitze zersetzt, bildet mit Basen leicht auflösliche Salze, von welchen mehrere sehr schön krystallisiren und ebenfalls erst in starker Hitze zersetzt werden.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzin wird unter bedeutender Temperaturerhöhung Wasser, Benzid und salpetrige Salpetersäure gebildet; beide letztern vereinigen sich miteinander zu einer gelblichen ölartigen, stark süß schmeckenden, und nach Zimmt und Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit von 1,209 spec. Gew., welche bei 213 kocht, bei 3° fest wird, eine krystallinische Masse bildet, Nitrobenzid heißt und aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 4 At. Sauerstoff und 2 At. Stickstoff = 1 At. Benzid und 1 At. salpetrige Salpetersäure besteht.

Vermischt man eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so erhält man unter Wärmeentwicklung ein eigenthümliches Kalisalz und Stickstoffbenzid; die Bildung des letztern beruht auf der Entziehung des Sauerstoffs der Salpetersäure in Nitrobenzid durch die Bestandtheile des Alkohols. Es besteht aus 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff, oder aus 1 At. Benzid und 2 At. Stickstoff. Das Stickstoffbenzid erscheint, wenn man die rothe Flüssig-

keit, in welcher es entstanden ist, der Destillation unterwirft, gegen Ende derselben in rothen großen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren einer alkoholischen oder ätherischen Lösung derselben rein erhalten werden. Es schmilzt bei 65°, siedet bei 193, ist in Alkalien beinahe unlöslich, in den starken Säuren aber ohne Zersetzung löslich und aus dieser Lösung durch Wasser wieder fällbar.

Das Benzin absorbirt unter Zutritt des Sonnenlichts begierig das Chlor, und bildet eine feste krystallinische, in Wasser unlösliche, in Äther und Alkohol lösliche, bei der Destillation zuerst Salzsäure liefernde, dann bei 210° zum Theil unverändert übergehende Substanz, das Chlorbenzin, welches aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 2 At. Chlor besteht. Wenn Chlorbenzin in einem langhalsigen Glaskolben, worin die Dämpfe sich wieder verdichten und zurückfließen können, erhitzt wird, so zersetzt es sich allmählich in Salzsäuregas, welches fortgeht, und in eine nicht mehr krystallisirende flüssige Verbindung, die zurückbleibt. Diese Verbindung hat den Namen Chlorbenzid erhalten. Dasselbe ist farblos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht auflöslich in Äther, Alkohol, Benzin, und wird von Säuren, Alkalien, Chlor und Brom nicht verändert. Es besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor. Das Chlorbenzin hat also die Hälfte seines Wasserstoffs und die Hälfte seines Chlors verloren. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der andern, die unter den Namen: Sulfobenzid, Nitrobenzid u. s. w. oben beschrieben worden, in welchen allen eine Verbindung von 12 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff enthalten ist, so muß der in dem Chlorbenzid enthaltene Körper, der aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff besteht, nothwendig zu einer ganz andern Klasse von Verbindungen gehören, und kann nicht mit jenen Verbindungen zusammengestellt werden (Berz. Jahrb. 16. S. 329).

Ähnliche Verbindungen, wie das Chlor, bildet auch das Brom mit dem Benzin.

Destillirt man neutralen benzoesauren Kalk, so erhält man nach Peligot (Pogg. Ann. XXXVI. 69) andere Produkte, als Mitscherlich erhielt, da er Benzoesäure mit überschüssigem Kalk erhitzte. Es geht nämlich ein dickes, schweres, öliges Destillat über, welches aus Benzin, Naphthalin, brenzlichen Stoffen, Wasser und einem eigenthümlichen Stoff, dem Benzon, besteht. Um letztern darzustellen, wird das Destillat aufs neue destillirt und nachdem das Benzin übergegangen ist, wird der Kochpunkt bis zu + 250 erhöht, wo jetzt ein Gemenge aus Benzon und Naphthalin in der Vorlage erscheint. Durch Abkühlen auf — 29° scheidet sich das Naphthalin aus, während das Benzon noch flüssig bleibt. Dieses ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, von nicht unangenehmem brenzlichem Geruch. Es ist leichter als Wasser, siedet erst bei + 250 und destillirt unverändert über. Von Salpetersäure und Kali scheint es nicht angegriffen zu werden; allein von der Schwefelsäure wird es, selbst in der Kälte, gebräunt und vollkommen zersetzt. Mit Chlorgas zusammengebracht, gibt es selbst im Tageslichte Salzsäuregas und

ein krystallinisches Produkt. Das Benzon ist aus 13 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Mitscherlich betrachtet das Benzon als eine Verbindung von Benzid mit Kohlenoxyd.

Acidum borussicum (1. B. S. 49.)

Zur Darstellung der medizinischen Blausäure müssen nach Geiger und Hesse (Ann. d. Ph. III. 318) auf 1 Theil Cyaneisenkalium wenigstens 2 Theile Schwefelsäure behufs der vollkommenen Zersetzung genommen, und um die Bildung von Ameisensäure, kohlensaurem Ammoniak und wahrscheinliche Ausscheidung von Cyan zu vermeiden, das Feuer äußerst vorsichtig regulirt werden. Bei Darstellung der medizinischen alkoholischen Blausäure durch ihre Entwicklung mittelst eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol aus einer wässerigen Auflösung des Cyaneisenkaliums ist es nach Righini zweckmäßig, um die durch die Vermischung der Schwefelsäure mit Alkohol veranlaßte Ätherbildung und die durch die Fortsetzung des Processes vor sich gehende Bildung von Schwefelsäure, welche dann die Blausäure verunreinigt, zu vermeiden, die Schwefelsäure für sich auf die Solution des Blutlaugensalzes zu bringen, und die entwickelte Säure von entwässertem Alkohol in der Vorlage aufnehmen zu lassen.

Nach Everitt (Pharm. Centr. Bl. S. 502) gehen bei Zersetzung des Cyaneisenkaliums durch Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Kalium als doppeltschwefelsaures Kali in Auflösung, das Cyan dieses Antheils wird als Blausäure frei, $\frac{1}{4}$ Kalium aber verbindet sich als Cyankalium mit dem ganzen Cyaneisen zu einem gelben Salze. Man soll auf 212,5 Theile Cyaneisenkalium so viel Schwefelsäure nehmen, daß sie 120 Theile reiner Säure enthält, die man mit Wasser verdünnt. Kein Verfahren liefert übrigens, wobei destillirt und filtrirt wird, eine Blausäure von constanter Stärke. Die im 1. B. S. 53 beschriebene Methode, die Blausäure mittelst Weinsteinsäure aus dem Cyankalium darzustellen, liefert jedoch eine reine Säure. — Everitt empfiehlt die Blausäure mittelst verdünnter Salzsäure aus Cyansilber zu bereiten; seine völlige Beständigkeit, die Leichtigkeit, mit der man sich von seiner Reinheit überzeugen kann, so wie der Umstand, daß es fast genau $\frac{1}{3}$ Blausäure liefert, sind Vorzüge des Cyansilbers. Das Cyansilber stellt man sich zu diesem Behuf am besten auf die Weise dar, daß man den bei Zersetzung des Cyaneisenkaliums mit Schwefelsäure sich entwickelnden Dampf in Silbersalpeterlösung leitet, den Niederschlag sammelt, aussüßt und bei 212° Fahr. trocknet. Man übergießt es dann in einem Stöpselglase mit verdünnter Salzsäure von der Stärke, daß jede Drachme 5 Gran Cyansilber zersetzen kann. Man schüttelt das Gemenge in der ersten Viertelstunde mehrmals stark durcheinander, stellt es dann hin, damit sich das Chlorsilber absetzen kann, und gießt die klare Flüssigkeit in ein anderes Glas ab. Jede Drachme derselben wird einen Gran wasserfreier Blausäure enthalten. Der geringe Antheil von Salzsäure,

den diese Blausäure enthält, trägt dazu bei, daß sich dieselbe besser hält, als in ganz reinem Zustande.

Den Erfahrungen von Tarosiewitz (Buch. Rep. 7. S. 335) zufolge, hält sich die Blausäure im gelben Glase längere Zeit unverändert, als im weißen. Eine Säure, die nach 20 Tagen im weißen Glase anfing gelblich zu werden, war im gelben noch nach einem Monat nicht verändert. Die angewandte Blausäure war über geglühtem Zinkvitriol rektifizirt, wodurch die Säure allerdings viel haltbarer wird.

Um zu erkennen, ob die flüssige Blausäure Salzsäure oder Schwefelsäure enthalte, muß man sie mit Ammoniak sättigen und dann verdunsten, wobei die Ammoniaksalze der fremden Säuren zurückbleiben und leicht untersucht und erkannt werden können. Eine schnellere Methode, um sogleich zu erkennen, ob die Blausäure eine fremde Säure enthalte, besteht nach Geoghegan darin, zu einigen Tropfen der Blausäure ein Krystallblättchen des Doppelsalzes von Quecksilber und Jodkalium zu setzen, wo bei den geringsten Gehalt an Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsteinsäure in der Blausäure das Jodkalium zersetzt und das Blättchen durch freigewordenes Quecksilber roth wird. Bei der alkoholischen Blausäure ist dieses Reagens, wegen der Auflöslichkeit des entstehenden Salzes in Alkohol, nicht anwendbar. Liebig erklärt das salpetersaure Silber als das beste Mittel die Salzsäure zu entdecken, dessen Niederschlag sich in erwärmter, concentrirter Salpetersäure wieder auflösen muß.

Die chemische Ermittlung der Blausäure hat keine Schwierigkeiten, wenn man sie frei von organischen Stoffen für sich, oder in einem in der Medizin gebräuchlichen Präparat nachweisen soll. Schon der Geruch charakterisirt sie vollkommen. Ausserdem aber wird man sie noch durch folgende, bereits im 1. B. S. 56 erwähnten Reagenzien erkennen. 1.) Eine Eisenoxydulorydlösung (s. 1. B. S. 242) zu einer blausäurehaltigen Flüssigkeit gesetzt, welche mit einer bis zum Verschwinden des Geruchs hinreichenden Menge Ätzlauge geschüttelt wurde, erzeugt einen blaugrünen, blauen oder braungrünen Niederschlag, welcher, mit etwas Salzsäure behandelt, die Farbe in ein intensives Blau umändert, sich weder im Wasser noch in Alkohol oder verdünnten Säuren löst, mit Ätzlauge übergossen, die blaue Farbe verliert und braun wird. Nach Simon (Handbuch der Toxicolog. S. 479) hat man dabei folgende Punkte zu beobachten: Ist die Blausäure in einem so starken Verhältnisse zugegen, daß man sie leicht durch den Geruch entdeckt, so setze man so lange tropfenweise eine verdünnte Ätzlauge zu, bis der Geruch verschwunden ist, einen Überschuß von Alkali vermeidend, der nur mehr Säure zum Abstumpfen erfordert. Um nun das an Kali gebundene Cyan an Eisen überzutragen, bediene man sich einer Mischung von 6 Tropfen Liq. ferr. mur. oxydat. (s. 1. B. S. 561), 20 Tropfen Liq. ferr. mur. oxydulat. (1. B. S. 555) und ½ Unze Wasser, welche der einige Zeit an der Luft gestandenen wässerigen Auflösung des Eisenvitriols deshalb vorzuziehen ist, da

der Gehalt an Oxyd in letzterer oft äußerst gering ist. — Ist die Blausäure nur sehr schwach oder gar nicht durch den Geruch zu erkennen, so reichen 2 Tropfen Liq. kal. caust. auf 3 Drachmen bis ½ Unze zu untersuchender Flüssigkeit vollkommen aus. Man schüttelt fleißig und setzt dann 5 bis 6 Tropfen, vermuthet man viel Blausäure, auch mehr, der Chloreisenlösung zu Auch jetzt schüttelt man fleißig und läßt die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen, es setzt sich ein Bodensatz ab und man kann einen Theil der darübersteh:nden Flüssigkeit abgießen. Den Bodensatz versetzt man so lange mit reiner Salzsäure, bis die braune oder grünbraune Farbe des Niederschlags sich in eine blaue umgewandelt hat. Wenn dieß nicht sogleich geschieht, so kann man die Lösung des Eisenoxydulorydes durch Erwärmung befördern. Der blaue Bodensatz, welcher sich sodann in der Flüssigkeit zeigt, darf sich nicht in Salzsäure auflösen. Oft zeigt sich der blaue Niederschlag, wenn nur äußerst wenig Blausäure vorhanden ist, erst nach einiger Zeit (1—6—24 Stunden). 2.) Will man die Methode, mit Silber die Blausäure nachzuweisen, anwenden, so verfährt man wie im 1. B. S. 392 bei Prüfung des Bittermandelwassers angegeben ist. Der Niederschlag muß jedoch weiter geprüft werden, welches auf die Weise geschieht, daß man das erhaltene Cyansilber in möglichst wenig Ammoniak auflöst, der Lösung einige Tropfen von der oben erwähnten Eisenchloridlösung zusetzt, fleißig schüttelt, das Ganze einige Zeit in Berührung läßt und dann Salzsäure hinzugießt, um das Eisenoxyd zu lösen. Sogleich, oder, war die Menge Cyansilber sehr gering, nach mehreren Stunden senkt sich ein blauer Niederschlag, der etwas heller wie der des Berlinerblaus ausfällt, nieder. — Chlorsilber verhält sich, einem ähnlichen Verfahren unterworfen, ganz anders, so daß eine Verwechslung gar nicht möglich ist. Es bleibt beim Chlorsilber, wenn durch Salzsäure das Eisenoxyduloxyd gelöst ist, ein weißgraues oder graubraunes Pulver zurück.

Bei mediko-legalen Untersuchungen, wo die Vergiftungssymptome Ähnlichkeit mit denen haben, welche die Blausäure hervorbringt, muß man sich ungesäumt von der Gegenwart oder Abwesenheit dieses Giftes überzeugen. Man versetze also, nachdem man sich von der Abwesenheit starker Säuren durch Lakmuspapier überzeugt hat, die verdünnten breiigen Massen mit etwas Schwefelsäure oder noch besser Phosphorsäure und Alkohol und destillire im Wasserbade so, daß der Retortenhals in die 20—30 Tropfen Liq. kal. caust. und etwa bis 2 Loth verdünnten Alkohol enthaltende Vorlage dergestalt eingesenkt ist, daß er eine bis zwei Linien unter der Flüssigkeit enthalten ist. Das Destillat ist dann auf die oben angegebene Weise auf Blausäure zu prüfen.

Cyan (1. B. S. 50.)

Das Cyan kann, wie Bussy gezeigt hat, durch die bei der Verdampfung der flüssigen schwefligen S. entstehende Kälte fest und krystallinisch werden.

Aus der Auflösung des Cyans und der Blausäure in Wasser und Alkohol scheidet sich bei der freiwilligen Zersetzung eine Stickstoffkohle aus (s. 1. B. S. 50 u. 55), die Johnston für eine eigenthümliche aus 4 At. Stickstoff, 3 At. Kohlenst., 2 At. Wasserst. und 2 At. Wasser bestehende Säure ansieht und die er mit dem Namen Azulminsäure bezeichnet hat. Sie besitzt eine braune Farbe, ist in Alkohol und Wasser unlöslich, entwickelt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, kohlensaures Ammoniak und hinterläßt in der Retorte einen neu gebildeten Stoff, das Paracyan, welches eine gleiche Zusammensetzung mit Cyan hat, eine schwarze Farbe besitzt, sich in Vitriolöl auflöst und in dieser Verbindung mit Quecksilber ein krystallinisches Salz bildet. — Aus der Auflösung der Azulminsäure in Salpetersäure schlägt Wasser ein gelbes Pulver nieder, welches Paracyansäure ist, die mit Basen Salze darstellt, die in der Hitze Kohlensäure und Cyangas entwickeln und einen braunen Rückstand hinterlassen.

Setzt man die auf gewöhnliche Weise bereitete wässerige Cyanlösung so lange dem Lichte aus, bis der Geruch nach Cyan verschwunden ist, so scheidet sich aus ihr eine schwarze, flockige, leichte Substanz am Boden aus, und die Flüssigkeit hat jetzt einen Geruch nach Blausäure und eine schwach gelbliche Farbe angenommen. Der auf dem Filter mit destillirtem Wasser von allen fremdartigen löslichen Theilen befreite Bodensatz ist dann nur wenig in Alkohol und Wasser auflöslich, dagegen löslich in Essigsäure und in Ätzalkalien, mit letztern wirkliche Salze bildend. Die Zusammensetzung dieser Substanz wird zu 8 At. Stickstoff, 8 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff angegeben. Wird ein Theil der Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich daraus reichlich Kohlensäure, während der andere Theil der Flüssigkeit bei der Concentration Ammoniak und Blausäure entweichen läßt. Der zuletzt erhaltene ausgetrocknete Rückstand hat dann eine schwachgelbe Farbe, einen salzigen, piquanten Geschmack und scheidet sich in Berührung mit Alkohol in fast gleiche Theile. Der aufgelöste Antheil verhält sich als Harnstoff, der unlösliche Rückstand wie kleesaures Ammoniak.

Die aus dem Cyan und aus seinen Verbindungen entstehenden anderweitigen Zusammensetzungen sind bereits im 2. B. S. 104 erwähnt worden. Das Chlorcyan, dessen ebenfalls daselbst gedacht worden, bildet sich, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche feuchtes Cyanquecksilber (auf 10 Zoll Gas 1½ Gramme) schüttet und die verschlossene Flasche 10 bis 12 Stunden an einem dunklen Ort stehen läßt. Während dieser Zeit entsteht Sublimat und Chlorcyangas, welches letztere sich zu einer krystallinischen Masse verdichtet, indem die Flasche künstlich bis —18° erkältet wird. Die Krystalle löst man mittelst in die Flasche geschütteten Wassers auf, destillirt dann und leitet das gasförmige Chlorcyan durch Chlorcalcium in eine künstlich abgekühlte Flasche. Bei gewöhnlicher Temperatur behält das Chlorcyan den gasförmigen Zustand bei, geht aber bei —18 in den festen Zustand über, sehr lange durchsichtige Nadeln bildend, die bei —13 flüssig werden, bei —12 aber ins Sieden kommen. Durch einen 4fachen Luftdruck wird es bei + 20

zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet. Das Chlorcyan hat einen unerträglichen Thränen erregenden Geruch, ist sehr ätzend, äußerst giftig wirkend, und selbst im gasförmigen Zustande auf der leicht verletzten Haut Geschwüre hervorbringend. Von Wasser wird das Chlorcyangas verschluckt; beim Kochen entweicht es daraus unverändert; die Auflösung wirkt nicht auf Lakmus und auf Silbersalze. Auch von Alkohol und Äther wird das Chlorcyangas reichlich absorbirt. Salzbasen zersetzen es unter Zerstörung des Cyans, es entstehen dabei Chlormetalle, Kohlensäure und Ammoniak. Setzt man zu einer Lösung des Chlorcyans zuerst etwas schwefelsaures Eisenoxydul, dann etwas Ätzlauge und zuletzt eine Säure, so entsteht eine grüne Färbung. Das Chlorcyan besteht aus gleichen Atomen Chlor und Cyan. — Setzt man bei der Bereitung des Chlorcyans die Flasche dem Sonnenlicht aus, so bildet sich eine eigenthümliche Verbindung, eine gelbe schwere ölige Flüssigkeit, die im Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, aus welcher Auflösung Wasser einen krystallinischen kampherartigen Körper niederschlägt, während sich ein Gasgemenge, aus Stickgas und kohlensaurem Gas bestehend, entwickelt. Dieselbe ölige Verbindung entsteht, wenn wasserhaltige Blausäure mit feuchtem Chlorgas den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. — Eine andere, ebenfalls aus Chlor und Cyan bestehende Verbindung erzeugt sich, wenn man in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche etwas wasserfreie Blausäure gießt (auf 1 Litre Inhalt der Flasche 1 Gramme Säure), und die Flasche einige Tage dem Sonnenlicht aussetzt. Das Chlor entzieht der Blausäure den Wasserstoff; es entsteht Salzsäure und die neue Verbindung legt sich an den Wandungen der Flasche in Krystallen an. Sie hat den Namen Para-Chlorcyan erhalten. Dasselbe ist von weißer Farbe, besitzt einen mäuseartigen Geruch, einen schwachen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,32, schmilzt bei + 140 zu einer klaren Flüssigkeit und sublimirt bei + 190. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von kochendem wird es unter Bildung von Salzsäure und Cyansäure zersetzt; es löst sich aber in Alkohol und Äther; aus diesen Auflösungen scheidet es sich auf Zusatz von Wasser wieder aus. Es wirkt außerordentlich giftig.

Das Cyan verbindet sich gleichfalls mit Jod und Brom zu Jodcyan und Bromcyan; beide Verbindungen sind außerordentlich giftig, versprechen aber wirksame Arzneimittel zu werden. Das Jodcyan wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Jod mit Cyanquecksilber oder Cyansilber und wenig Wasser in einem Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, wo es sich in dem kältern Theil des Kolbens in weißen zarten, wolligen Nadeln verdichtet. Der Geruch des Jodcyans ist eigenthümlich, die Augen zu Thränen reitzend; der Geschmack beißend. In Wasser ist es leicht löslich, desgleichen in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen. Die wässerige Auflösung reagirt nicht auf Stärke. Mit Kali gibt es Cyankalium und jodsaures Kali, mit Quecksilber bildet die Auflösung Jodquecksilber, und Cyangas entweicht. Es besteht aus gleichen Atomen Jod und Cyan.

Bromcyan läßt sich darstellen, wenn man in einer kalt gehaltenen Retorte auf 2 Cyanquecksilber 1 Th. Brom gießt und sobald keine rothen Dämpfe mehr entweichen, an die Retorte eine trockene künstlich abgekühlte Vorlage anfügt und nur gelinde erwärmt. Das Bromcyan condensirt sich in der Vorlage zu langen nadelförmigen Krystallen, die bei + 4 schmelzen und sich bei + 15 als Gas verflüchtigen. In Wasser und Alkohol ist es löslich.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Cyan zu dem im 2. B. S. 205 beschriebenen Schwefelcyan, welches mit Wasserstoff vereinigt eine eigenthümliche Säure, die Schwefelcyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure) darstellt. — Das Schwefelcyankalium (s. 1. B. S. 58) erhält man nach Arbus am besten, wenn man 30 Th. Cyanquecksilber, 12 Th. Ätzkali und 4 Th. Schwefel zusammenschmilzt, die geschmolzene schwarzgraue Masse mit absolutem Alkohol auslaugt, die Flüssigkeit filtrirt und zum Krystallisationspunkt verdunstet. — Schwefelcyanammonium wird durch Sättigung des Ammoniaks mit Schwefelsäure und Abdampfen der neutralen Lauge in Krystallen, die aber leicht wieder zerfließen, erhalten. — Eine Cyanschwefelwasserstoffsäure hat Wöhler entdeckt; sie bildet sich, wenn Cyangas und Schwefelwasserstoffgas bei Anwesenheit von Wasser oder Alkohol aufeinander einwirken. — Die durch Zersetzung des Schwefelcyans hervorgehenden Produkte, wie Melon, Melam u. s. w. sind im 2. B. S. 104 aufgeführt worden.

Zur Cyansäure (1. B. S. 56.)

Es ist am angeführten Ort erwähnt worden, daß die reine wasserleere Säure nicht isolirt dargestellt werden kann, sondern daß sie in Berührung mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Wöhler (s. Pogg. Ann. XV. 634) hat aber ein Cyansäurehydrat entdeckt, das durch trockne Destillation der Cyanursäure (2. B. S. 698) erhalten wurde. Man muß dabei die Hitze bis zum Glühen steigern und das Destillat in einer durch Kochsalz und Eis kalt gehaltenen Vorlage auffammeln. So lange das Cyansäurehydrat einer Temperatur unter 0 ausgesetzt bleibt, erscheint es als ein farbloses, dünnflüssiges Fluidum, von stechendem, höchst durchdringendem Geruch, ähnlich dem der concentrirten Essigsäure; es scheint sehr flüchtig zu seyn, und sich, mit andern gasförmigen Körpern gemengt, leicht und lange zu erhalten. Der Dampf der Säure reagirt stark sauer, reitzt die Augen sogleich zu Thränen, und verursacht an den Händen ein heftiges Beißen. Der kleinste Tropfen, auf die Haut gebracht, erzeugt auf derselben augenblicklich und unter heftigen Schmerzen eine weiße Blase. Das Gas der Säure läßt sich nicht entzünden. Wird die flüssige Säure aus der Kältemischung herausgenommen, so erhitzt sie sich, sobald sie die Lufttemperatur angenommen hat, fängt an zu kochen, und in der breiartig gewordenen Masse entstehen schnell auf einander heftige Explosionen und zuletzt ist die Säure in eine

trockne, feste, geruchlose, schneeweiße Substanz verwandelt, welche unlösliche Cyansäure genannt worden ist. Bleibt die Säure in einem wohl verschlossenen Gefäße in Eis von 0 stehen, so findet diese Umwandlung ohne Explosion statt. Der Dampf des Cyanursäurehydrats wird vom Wasser aufgelöst, demselben saure Reaktion ertheilend, jedoch in kurzer Zeit erfolgt, unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, Ammoniakbildung und die Flüssigkeit reagirt nun alkalisch. Letztere enthält außer kohlensaurem Ammoniak auch noch Harnstoff, welcher durch die Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf einen unzersetzten Theil der Cyansäure entsteht. Wird trocknes Ammoniakgas mit dem Gas des Hydrats der Cyansäure zusammengebracht, so findet augenblicklich eine Verdichtung statt, unter Bildung eines wolligen schaumweißen Pulvers von cyansaurem Ammoniak, welches, in Wasser gelöst, beim Abdampfen der Flüssigkeit in Harnstoff übergeht.

Das Cyansäurehydrat ist fähig, mit dem Alkohol eine Naphtha (Cyannaphtha, Cyanäther) zu erzeugen, welche erhalten wird, wenn man Cyansäurehydrat in Alkohol leitet, wo sich die Mischung bis zum Kochen erhitzt und sich daraus nach einiger Zeit die gebildete aus 1 At. Cyansäure, 1 At. Alkohol und 1 At. Wasser bestehende Cyannaphtha als ein weißes krystallinisches Pulver absetzt. In Wasser ist sie kaum etwas löslich, sich gegen dasselbe wie eine fette Substanz verhaltend, die kaum dann benetzt wird, dagegen aber löst sie sich in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen auf. Wird sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so entweicht Alkohol und Cyansäure bleibt zurück. In heißer Ätzlauge aufgelöst, erfolgt wie bei den andern Naphthaarten Zersetzung, Abscheidung von Alkohol und die Lauge enthält Cyansäure. Man kann demnach die Cyannaphtha als eine dem Harnstoff ähnliche Verbindung ansehen, in welcher, wenn der letztere als eine Verbindung von Cyansäure mit Ammoniak betrachtet wird, das Ammoniak durch Alkohol vertreten ist.

Knallsäure (1. B. S. 57.)

Die von Davy dargestellte Knallsäure ist nach Fehlings Versuchen (Annal. d. Pharm. 27. B. S. 130) saures knallsaures Zinkoxyd. Scheidet man aus, nach Davy's Angabe bereitetem, knallsaurem Zinkoxyd das Zinkoxyd durch Ätzbaryt und den Baryt nachher durch Schwefelsäure, so gibt das Filtrat, welches reine Knallsäure seyn sollte, mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf Zusatz von Schwefelammonium einen reichlichen Niederschlag von Schwefelzink; auch läßt sich die Gegenwart des Zinkoxyds in der Flüssigkeit dann noch durch kohlensaures Natrum nachweisen.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum (Kaliumeisencyanür (1. B. S. 61.)

Wie schon bei Abhandlung dieser Verbindung im 1. B. S. 64 erwähnt worden ist, gibt es mehrere Verbindungen des Eisens, die von dem Cyan-

eisenkalium keine Veränderung erfahren. Letzteres fällt aus Eisenoxydlösungen mit anorganischen oder flüchtigen organischen Säuren bekanntlich selbst dann noch Berlinerblau, wenn die Lösung durch Ammoniak etwas basisch gemacht worden ist. Setzt man so viel Ammoniak zu, daß das Eisenoxydhydrat völlig gefällt wird, so gibt Kaliumeisencyanür einen dunkelrothen Niederschlag von basischem Eisenoxydsalze, welcher immer entsteht, wenn man Berlinerblau mit Ammoniak behandelt. Setzt man zu der Eisenoxydauflösung eine nicht flüchtige organische Säure und macht sie dann durch Ammoniak schwach basisch, so gibt Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag; desgleichen bei großem Ammoniaküberschuß. Wird aber die Flüssigkeit durch irgend eine Säure, auch eine nicht flüchtige organische Säure, sauer gemacht, so scheidet sich Berlinerblau aus. Die basischen auflöslichen Verbindungen von Eisenoxyd mit nicht flüchtigen organischen Säuren werden daher durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt, wohl aber die neutralen und sauren. In der Regel werden also die Auflösungen des Tart. mart. und des Extr. ferr. pomat. durch Blutlaugensalz nicht gefällt. — Ein ähnliches Verhalten wie die nicht flüchtigen organischen Säuren zeigen in dieser Beziehung Arsenikſäure und Phosphorsäure, so wie die im Wasser löslichen, nicht flüchtigen indifferenten organischen Stoffe, z. B. Zucker (s. Pogg. Annal. XLIII. S. 585).

Im 1. B. S. 68 ist bereits angeführt worden, daß das Kaliumeisencyanür mit andern Doppelcyanüren Verbindungen eingeht. Mosander hat über die Verbindungen, welche die des Kaliumeisencyanürs mit Calcium-, Magnesium-, Barium-, Mangan-, Zink-, Silber- und Kupfer-Eisencyanür betreffen, Versuche mitgetheilt (s. Jahresb. 14. S. 136). Diese Verbindungen entstehen, wenn etwas concentrirte Lösungen der Salze dieser Basen zu überschüssigem Kaliumeisencyanür gemischt werden, wobei sich die Verbindung entweder sogleich niederschlägt, oder erst nach und nach abzusetzen anfängt. Das gewöhnlichste Zusammensetzungs-Verhältniß ist ein Atom von jedem Doppelsalze. Die meisten erhalten kein Wasser. Das Bariumsalz enthält jedoch 3 Atome auf jedes Atom Eisencyanür. Das Zinksalz besteht aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 3 At. Zinkeisencyanür mit 3 At. Wasser für jedes Atom Eisencyanür. Das Silbersalz enthält 2 Atome Silbereisencyanür ohne Wasser. Aus einem im Überschuß vorhandenen Silbersalze fällt reines Silbereisencyanür.

Ein neues Cyaneisenkalium hat Everitt erhalten, als er 212,5 Gran gewöhnliches Cyaneisenkalium in 2 Unzen auflöste und mit 600 Gran Schwefelsäure vermischte, die mit so viel Wasser verdünnt worden war, daß sie 20 PC. wasserfreie Schwefelsäure enthielt, das Gemenge hierauf in einen enghalsigen Kolben bis zum gänzlichen Verschwinden des Geruchs nach Blausäure erhitzte, und das niederfallende gelbe pulverförmige Salz auf einem Filter sammelte.

Bringt man nach Hünefeld (Journ. f. pr. Ch. 7. 23) in eine Lösung von Kaliumeisencyanid (1. B. S. 69) metallisches Eisen, so verbin-

det es sich allmählich, besonders wenn es Unebenheiten hat, mit dem Cyan des Cyanids, so daß dieses dadurch in Cyanür übergeht und von den hervorstehenden Stellen des Metalls blaue, fadenförmige Massen von Berlinerblau sich entwickeln, welche zuletzt bis an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen. Das Salz wird dabei in gewöhnliches Cyaneisenkalium mit Überschuß von Cyankalium verwandelt.

Hydrargyr. hydrocyan. Cyanquecksilber. (1. B. S. 70.)

Martius hat ein Verfahren beschrieben, (s. B. Repert. B. 41. S. 210) nach welchem man das Cyanquecksilber in größerer Menge und auf eine einfachere Weise gewinnen kann. Man bringt in eine gewöhnliche kupferne Blase eine Auflösung von 48 Unzen blausaurem Kali (Cyaneisenkalium) in 4 Maas heißem Wasser, fügt eine Mischung von 36 Unzen Schwefelsäure mit 1 Maas Wasser hinzu, rührt mittelst eines hölzernen Stabes schnell um und reinigt denselben, indem man ihn mit einer Maas Wasser abspühlt; nachdem man hierauf die Fugen gehörig lutirt und an der Mündung des Kühlrohres mittelst Blase eine krumm gebogene Glasröhre, welche in kalt gehaltenes vorgeschlagenes destillirtes Wasser mündet, angefügt hat, wird nach 12 Stunden zur Destillation geschritten, die leicht von statten geht. In die in einer Glasflasche befindliche Blausäure wird nun nach und nach grobgeriebenes Quecksilberoxyd eingetragen, die Bildung des Cyanquecksilbers durch Umschütteln befördert und nachdem eine neu eingetragene Portion Oxyd nicht mehr gelöst wird, wird die über dem gebildeten Bodensatz stehende, das Cyanquecksilber größtentheils enthaltende Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz mit destillirtem Wasser ausgezogen, und sämmtliche Flüssigkeit in Glasgefäßen bis zum Krystallisationspunkt verdunstet, wo beim Erkalten derselben die schönsten Krystalle von Cyanquecksilber anschießen.

Ausser den im 1. B. S. 59—71 beschriebenen officinellen Cyan-Verbindungen, ist auch noch das Cyaneisenzink und das einfache Cyanzink, so wie das Cyangold in Gebrauch gezogen worden. Die beiden erstgenannten Salze sind beim Artikel Zink im 2. B. S. 726 abgehandelt worden, so daß hier nur noch letzteres, nemlich das Cyangold nachzutragen ist. Zur Darstellung desselben gibt Defferts (Pharm. C. B. 1838 S. 44) folgende verbesserte Vorschrift: Man löse 16 Grammen zerschnittenes und zusammengerolltes Gold in 80 Grammen Königswasser im Sandbade auf, setze der Auflösung eine Lösung von 24 Grammen Cyanquecksilber in 6½ Gram. Wasser zu, dampfe zur Trockne ab und erwärme unter Umrühren, bis der Rückstand eine hell canariengelbe Farbe annimmt, schüttle den Rückstand mit 192 Gram. Wasser, lasse einige Zeit absetzen und trenne durch Decantation das abgesetzte Cyangold. Der Mutterlauge setzt man wieder 8 Gr. Cyanquecksilber zu, dampft wieder zur Trockniß ab und be-

handelt den Rückstand abermals mit 192 Gr. Wasser, lasse einige Zeit absetzen und trenne durch Decantation das abgesetzte Cyangold. Die Mutterlauge setzt man wieder mit 8 Gr. Cyanquecksilber in Berührung, dampft wieder zur Trockniß ab und behandelt den Rückstand abermals mit 192 Gr. Wasser. Man kann das Verfahren noch ein drittes und viertesmal wiederholen, so lange sich noch schön gefärbtes Cyangold absetzt, hat jedoch keinen neuen Zusatz von Cyanquecksilber nöthig. Das Cyangold, welches noch etwas Quecksilberchlorid und unzersetztes Cyanquecksilber enthält, wird mit Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft. Es ist übrigens nöthig, die Mutterlaugen allemal wieder durch einige Tropfen Königswasser anzusäuern, sonst nimmt das sich ausscheidende Cyangold beim Abdampfen eine rothgelbe Farbe an.

Acidum carbonicum. (1. B. S. 71.)

Die zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete Kohlensäure ist in Wasser absolut unlöslich und nicht damit vermischbar, desgleichen in fetten Ölen; löslich dagegen in allen Verhältnissen in Alkohol, Äther, Steinöl, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff; sie wird in der Kälte durch Kalium mit Effervescenz zersetzt, wirkt nicht auf Blei, Zinn, Eisen und Kupfer. Richtet man einen Strom flüssiger Kohlensäure auf die Kugel eines Thermometers, so sinkt dieses schnell, bis um 90° C. Dies entspricht jedoch der wirklichen Erkältung noch lange nicht, denn die Erkältung beschränkt sich gewissermaßen auf den Punkt des Contakts und theilt sich dem ganzen Reservoir schwer mit; das Quecksilber ist daher nur in sehr kleinen Mengen zum Gefrieren zu bringen. Der Finger empfindet durch einen solchen Strom ein heftig brennendes Gefühl, welches sich jedoch ebenfalls mehr auf die Oberfläche zu beschränken scheint. — In einem Gemisch von Äther und flüssiger Kohlensäure hört der Äther auf, eine unter gewöhnlichem Luftdruck permanente Flüssigkeit zu bleiben, sondern verhält sich wie ein comprimirtes Gas. Die Wirkungen einer Art von Löthrohr, welches statt der Luft mit einer ätherischen Lösung flüssiger Kohlensäure gespeißt wird, sind ungeheuer. Wenige Secunden reichen hin, um 50 Gram. Quecksilber in einer Glaskapsel zum Gefrieren zu bringen. Die durch Verdampfung eines Theils der flüssigen Kohlensäure in den festen Zustand übergeführte Kohlensäure gleitet während ihres Verdampfens ganz leicht auf dem Glase hin, da sie durch eine Gasschicht von der unmittelbaren Berührung mit dem Glase abgehalten wird. Die Temperatur, wobei das Festwerden der Kohlensäure erfolgt, scheint = —100° zu seyn.

Es ist bereits im 1. Bd. S. 75 erwähnt worden, daß sich Kohlenoxyd jedesmal bildet, wenn zu stark glühenden Kohlen ein geringer Luftzug statt findet, und daß das Einathmen dieses Gases ein unangenehmes Gefühl und Kopfweh erregt. In Preußen auf dem Lande, besonders in dem großen Zimmer des Wirthshauses, befinden sich große Kohlenbecken aus Lehm auf dem

Boden in der Mitte des Zimmers, welche ungefähr 1½ bis 2 Fuß im Durchmesser und 1 Fuß Höhe haben, und die im Winter, besonders zu Nacht, mit Kohlen aus den dortorts gewaltigen Öfen nach dem völligen Ausbrennen des Holzes vollgefüllt werden, die man darin verglühen läßt. Die in der Nähe eines solchen „brasero" auf der Streu schlafen, empfinden nicht das geringste Unangenehme dabei. Es ist übrigens noch ein Dunkel über den Fällen, in welchen in die Schlafzimmer genommene Kohlentöpfe tödtlich wurden. Es ist wahrscheinlich, daß sich in solchen Fällen durch Nebenumstände wirklich ein giftiges Miasma bildete, dem ein Kohlenwasserstoff zum Grunde lag. Die Holzkohlen geben oft beim Anbrennen die mannigfaltigsten Gerüche zu erkennen, die bei denselben Kohlen zu verschiedenen Zeiten verschieden sind und auch nicht immer statt finden, ohne daß man doch im eintretenden Fall eine ihnen selbst fremde Ursache des Geruchs bemerkte. Hühnefeld (s. Journ. d. Chem. 7. Bd. S 29) schließt aus angestellten Versuchen, daß das Schädliche des Kohlendunstes wahrscheinlich ein flüchtiges brenzlichsäuerliches Princip sey, und zwar einer von den pyrochemisch-organischen Stoffen, welche unter den gewöhnlichen Umständen des Verkohlungsprocesses in den Poren der Kohlen hartnäckig zurückgehalten werden. Es scheint übrigens nicht, daß Thierkohlen Kohlendunst geben können, auch ist schon deshalb daran zu zweifeln, weil die Ammoniakbildung der Schädlichkeit entgegenwirken würde. Der Dunst der Thier- und Torfkohlen, wenn der Ofen zu frühe geschlossen wird, scheint den Träger seiner Schädlichkeit zunächst oder allein in den ammoniakalischen und empyreumatischen Theilen zu haben, weswegen er auch mehr den Proceß des Athmens ergreift, den der Dunst von Holzkohlen zuerst nicht berührt. — Im Übrigen muß wohl bedacht werden, daß nicht jeder Ofendunst Kohlendunst ist.

Die Meilerkohlen sind nach Gmelin (d. Handb. d. Chemie II. p. 1187) noch als eine organische Verbindung zu betrachten, obwohl es nirgends schwieriger bleibt als bei der Kohle, die Grenze zwischen organisch und unorganisch genau zu bestimmen.

Ammoniacum carbonicum. (1. Bd. S. 75.)

Die wässerige Lösung des officinellen kohlensauren Ammoniaks (des 1½fachen kohlens. Salzes) entwickelt beim Kochen erst Kohlensäure und dann einfach kohlensaures Ammoniak. Erhitzt man dasselbe Salz mit Alkohol von 90°, so entbindet sich bei 38—40° häufige Kohlensäure, beim Kochen destillirt dann eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit über, und es bleibt, wenn das Salz rein war, gar kein Rückstand, im Gegentheil aber ein geringer Rückstand von Harz und einer ulminartigen Substanz. Ausser dem ammoniakalischen Destillat setzen sich in der Kälte erst zarte Nadeln, später auch größere Krystalle von Form und Eigenschaften des einfachkohlensauren Ammoniaks ab. Auch wenn man Äther über anderthalb oder doppelt kohlensaures Ammoniak abdestillirt, erhält man erst Kohlensäure und dann das ein-

fache Salz. Es läßt sich also das einfach kohlensaure Ammoniak mittelst Alkohol sehr leicht aus dem officinellen darstellen. Daß sich durch Zusammenbringen von trocknem Ammoniakgas mit trocknem Kohlensäuregas eine wasserfreie neutrale Verbindung von 2 At. Ammoniak und 1 At. Kohlensäure bildet, ist übrigens bekannt. Die Verbindung geschieht nur langsam; das Produkt ist krystallinisch, besonders wenn es bei niedriger Temperatur bereitet worden ist. Wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit bei der Bereitung vermieden worden ist, so enthält das neutrale Salz eine Einmengung von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak.

In Wasser löst sich die neutrale Verbindung ohne Zersetzung auf; aber es ist nicht möglich, sie auf irgend eine Weise aus ihrer Auflösung wieder im neutralen Zustande zu erhalten. Dahingegen kann sie, ohne sich in ihrer Zusammensetzung zu verändern, sublimirt werden. Bei ihrer Verflüchtigung verbreitet sie einen Geruch wie reines Ammoniak; dieser Geruch ist der Verbindung eigenthümlich und rührt nicht von einer Zersetzung her. — Die Auflösung des neutralen wasserfreien kohlensauren Ammoniaks unterscheidet sich von den andern Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak dadurch, daß der Kohlensäuregehalt derselben vollständig durch Auflösungen von Baryterde- und Kalkerdesalzen gefällt wird, während dieß bekanntlich erst bei einem Zusatz von Ammoniak der Fall ist, wenn das gewöhnliche Sesquicarbonat oder das Bicarbonat des Ammoniaks durch jene Salze zersetzt wird. — Trocknes Salzsäuregas wirkt in der Kälte nicht auf das Salz, bei der gelindesten Erhitzung bildet sich aber Salmiak, natürlich ohne Ausscheidung von Wasser. — Trocknes Chlorgas bewirkt sehr langsam dasselbe, ebenfalls ohne Wasserentwicklung und ohne Bildung von Chlorstickstoff. Durch trocknes schwefligsaures Gas wird das Salz in gelinder Wärme zersetzt und ein gelbbraunes Sublimat von wasserfreiem schwefligs. Ammoniak setzt sich an den kältern Stellen des Apparats ab. Trocknes Schwefelwasserstoffgas wirkt nur in der Wärme ein und dann geschieht die Verbindung ohne Wasserentwicklung. Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure entwickeln aus dem Salze Kohlensäure ohne Aufbrausen und erzeugen wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. — Das Ammoniaksesquicarbonat läßt in allen diesen Fällen Wasser entweichen oder bildet ein wasserhaltiges Salz; es wird auch schon in der Kälte angegriffen und entwickelt in diesem Fall die Kohlensäure mit Aufbrausen.

Der nach der ältern Vorschrift durch Destillation eines Gemenges von Salmiak, Pottasche und Wasser bereitete Spirit. Sal. ammoniaci aquos. (s. 1. B. S. 78) enthält demnach einfach kohlensaures Ammoniak aufgelöst, und ist verschieden von demjenigen Präparat, welches durch Auflösen des officinellen kohlensauren Ammoniaks in Wasser dargestellt wird. — Eben so enthält der früher in Gebrauch gewesene Spirit. Sal. ammon. vinos., der durch Destillation aus 2 Th. Pottasche, 1 Th. Salmiak, 2 Th. Wasser und 1 Alkohol bereitet wird, einfach kohlensaures Ammoniak aufgelöst.

Kali carbonicum. (1. Bd. S. 85.)

Wackenroder hat die große Schwierigkeit dargethan, mit welcher die Darstellung eines reinen einfach kohlensauren Kali verbunden ist (s. Ann. d. Ph. 24. S. 17).

Das aus Pottasche abgeschiedene kohlensaure Kali enthält stets viel Kieselerde und Chlor und mehr oder weniger Schwefelsäure, zuweilen auch noch andere Substanzen. Man braucht das erste Abdampfen, um das kohlens. Salz darzustellen, nur so weit zu treiben, daß die Masse beim Kaltrühren ein trocknes krystallinisches Salz bildet. — Beim Wiederauflösen in wenig kaltem Wasser scheidet sich ein großer Theil Kieselerde und der mitaufgelöste kohlensaure Kalk ab. Nochmaliges Auflösen und Abdampfen kann noch etwas Kieselerde entfernen, jedoch ohne großen Nutzen. Kleine Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium können durch dieses Verfahren nicht entfernt werden. Läßt man Pottaschelösung einige Wochen an der Luft stehen und dampft dann bis zur starken Salzhaut ab, so krystallisirt ein Salz (wahrscheinlich mit mehr als 1 At. Kohlensäure), welches nach dem Abspühlen mit kaltem Wasser zuweilen ziemlich rein ist von Kieselerde, aber nicht von Chlorkalium und schwefels. Kali. Durch mäßiges Erhitzen dieses Salzes im Tiegel und Auflösen in Wasser kann ein ziemlich kieselerdefreies Salz gewonnen werden.

Das durchs Verkohlen des Weinsteins in einem Schmelztiegel auf gewöhnliche Weise bereitete kohlensaure Kali ist mit Chlor, Kalk- und Bittererde verunreinigt. Auch bleibt eine merkliche Menge Kieselerde zurück, wenn man die Auflösung dieses kohlens. Kalis mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdunstet und den Rückstand in angesäuertem Wasser wieder auflöst. Der Kalkerdegehalt rührt von dem veränderlichen Gehalte des Cremor tartari an weinsteinsaurer Kalkerde her — kohlensaurer Kalk wird durch Digestion von kohlens. Kalilösung gerade so aufgelöst wie kohlens. Baryt von kohlens. Natrum. Namentlich wenn schon der größte Theil des kohlensauren Kalis aus dem verbrannten Weinstein ausgewaschen worden ist, löst sich der kohlensaure Kalk daraus auf, entweder weil er sich in einer schwächern Lösung von kohlensaurem Kali besser auflöst oder weil er bei längerer Digestion in Ätzkalk übergeht. Aus kalkreichen Pflanzenaschen wird er als Ätzkalk ausgezogen. — Die Kieselerde wird meist dem irdenen Tiegel zugeschrieben; allein auch der im Platintiegel verkohlte Weinstein lieferte ein etwas kieselerdehaltiges Kali. Da auch die Verkohlung des Weinsteins in Papiertuten weder gegen Einmengung von Holzasche noch gegen Verlust schützt, endlich ein eiserner Tiegel bei öfterm Gebrauch Unbequemlichkeiten darbietet, so ist es nach Wackenroder am besten, hessische Schmelztiegel anzuwenden, die innerlich mit einem Brei aus Stärkmehl und Gummischleim oder einem aus stark geriebenem Amylum mit etwas kaltem Wasser bereiteten Brei ausgestrichen sind. Der trockne Tiegel wird zu ⅔ bis ¾ mit krystallisirtem gereinigten, mehrmals mit reinem kalten Wasser abgewaschenen und auf einem Seihe-

tuch wieder getrockneten Weinstein gefällt, bedeckt und bis zur völligen Zersetzung der Weinsteinsäure schwach geglüht — dann die erkaltete Kohle ausgeschüttet, mit ihrem 4fachen Gewicht Wasser in einer Porcellanschale oder einem blanken eisernen Kessel ½ Stunde lang bei gelinder Wärme digerirt. Die rückständige Kohle ist noch mehrmals mit heißem Wasser auszulaugen, aber diese letztern kalkreichen Auszüge am besten für sich zu behandeln. Die filtrirten Flüssigkeiten läßt man einige Tage in einer Porcellanschale absetzen, gießt klar ab, filtrirt den Rest durch Papier, dampft dann ab, löst das erhaltene weiße Salz wieder in der dreifachen Menge Wasser auf, läßt wieder einige Tage absetzen, decantirt und dampft abermals ab. Man erhält so ein Salz, welches nur unbedeutende Spuren von Chlor, Kalk, Bittererde und Kieselerde enthält.

Daß das aus rohem Weinstein durchs Verbrennen erhaltene kohlensaure Kali cyanhaltig ist, wurde bereits im 1. B. S. 88 erwähnt. Auch davon abgesehen ist diese Methode, da sie gegen andere Verunreinigungen wenig Sicherheit gewährt, nicht zu empfehlen. — Das durchs Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter in einer bis zum Glühen erhitzten Pfanne erhaltene kohlens. Kali enthielt salpetrigsaures Kali. Glüht man jedoch die verpuffte Masse in einem hessischen Tiegel unter öfterm Umrühren mit einem Draht, bis sie fast weiß geworden ist, so läßt sich die salpetrige Säure ohne Cyanbildung vollkommen zerstören, es wird aber dadurch viel Kiesel- und Kalkerde in das Salz gebracht. Nach Berzelius soll man das Gemenge aus Salpeter und Weinstein in kleinen Antheilen in einen erhitzten eisernen Tiegel tragen — wozu Bauersachs noch ein nachfolgendes Glühen der verpufften Masse fügt. Hiebei bildet sich zwar keine salpetrige Säure, aber ziemlich viel Cyan. — Das aus Salpeter mittelst Holzkohle bereitete kohlensaure Kali (Nitrum fixum 1. B. S. 87) ist völlig weiß, aber mit viel Chlor und Kieselerde, etwas Schwefelsäure und Kalk und Spuren von salpetriger Säure und Cyan verunreinigt. — Kohlensaures Kali aus essigsaurem Kali auf die Weise bereitet, daß man das mit gereinigter Pottasche bereitete essigsaure Kali auflöst, mit essigsaurer Baryterde und essigsaurem Silberoxyd die Schwefelsäure und das Chlor ausfällt, filtrirt, die Lösung zur Trockne bringt, das so gereinigte Salz in einen glühenden eisernen oder silbernen Tiegel einträgt und die geglühte Masse auslaugt, ist mit kohlensaurer Baryterde, Kieselerde und meist aus Kalkerde verunreinigt, und überhaupt ist diese Methode schwierig und kostspielig. — Verkohlt man dagegen das aus Bleizucker mit gutem Sal tartari dargestellte essigsaure Kali in einem Platintiegel und verdampft die im Tiegel bereitete Lauge in einer Silberschale, so erhält man ein von Chlor und Schwefelsäure gänzlich, von Kalk und Kieselerde fast gänzlich freies. — Auch aus krystallisirtem neutralen weinsteinsauren Kali oder aus saurem, sauerklees. Kali, da beide Salze sich durch Krystallisation reinigen lassen, läßt sich auf ähnliche Weise sehr reines kohlensaures Kali erhalten. Kohlensaures Kali aus doppelt kohlensaurem Kali erhält man durch Erhitzen des letzten Sal-

zes in einem silbernen, eisernen oder auf oben angegebene Art vorgerichteten hessischen Schmelztiegel, Auflösen des Salzes in Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Trockne. Diese Methode ist leicht auszuführen und auch ziemlich billig. Man muß aber ein aus gutem Sal tartari bereitetes, doppeltkohlensaures Kali anwenden, denn das nur aus gereinigter Pottasche dargestellte gewöhnliche doppeltkohlensaure Kali ist nichts weniger als rein.

Hiernach scheint die oben auseinandergesetzte Bereitungsart des kohlens. Kalis aus gereinigtem Weinstein durchs Glühen desselben in einem, wie dort angegeben, vorgerichteten hessischen Schmelztiegel den Vorzug vor allen andern Methoden zu verdienen.

Kali bicarbonicum. Doppeltkohlensaures Kali. (1. B. S. 90.)

Bekanntlich nimmt das kohlensaure Kali, sowohl in trockner als in aufgelöster Form, bei der Umwandlung in Bicarbonat das zweite Atom Kohlensäure nur sehr langsam auf. Wöhler (Ann. d. Ph. u. Ch. B. 41. S. 392) hat gefunden, daß durch Vermittlung der Porosität von eingemengter Kohle die Bildung dieses Salzes außerordentlich leicht statt finde. Man verfährt auf folgende Weise: Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes Gefäß und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorption desselben geschieht mit solcher Heftigkeit, daß sich die Masse ganz stark erhitzt, daher man das Gefäß, um die Wiederzersetzung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem Wasser zu umgeben hat. Die Sättigung ist an der Abnahme der Temperatur zu erkennen. Die Masse wird mit der geringsten nöthigen Menge Wassers von + 30° bis 40° ausgelaugt, wo beim Erkalten der abfiltrirten Auflösung der größte Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen anschießt.

Rose (Poggend. Ann. XXXIV S. 149) hat gefunden, daß die Bicarbonate von Kali und Natrum sowohl durch lange fortgesetztes Kochen, als auch durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn diese in einer kohlensäurefreien Atmosphäre geschieht, und die Verdunstung entweder hinreichend lange unterhalten oder öfter wiederholt wird, am Ende in gewöhnliche Carbonate verwandelt werden, und daß die Umstände, unter welchen ein Sesquicarbonat (1½ kohlensaures Salz) in krystallisirter Gestalt erhalten wird, nicht bekannt sind; denn wird die Lösung eines Sesquicarbonats abgedunstet, so bekommt man ein Gemenge von Sesquicarbonat mit gewöhnlichem Carbonat. Das Sesquicarbonat scheint also ein Doppelsalz von 1 At. des Carbonats mit 1 At. des Bicarbonats zu seyn, worin das Bicarbonat seine Zersetzbarkeit durch Verdunstung und Wärme beibehält, und worein die Salze durch Einwirkung von Wasser leicht geschieden werden.

Natrum carbonicum. (1. B. S. 93.)

Prückner (Journ. d. Ch. u. Ph. 7. 102) hat eine neue Fabrikationsmethode des kohlensauren Natrums aus Kochsalz beschrieben. Dieses wird in schwefelsaures Natrum verwandelt, letzteres mit Sägespähnen oder Kohlenpulver zu Schwefelnatrium geschmolzen, in Wasser aufgelöst, mit feingeriebenem Kupferoxyd, 60 Th. auf 100 Th. wasserfreies Glaubersalz, zersetzt, filtrirt, in einem eisernen Kessel eingekocht, vor dem Eintrocknen mit Kohlenpulver vermischt, und die trockne Masse zur Wegbrennung der Kohle calcinirt, wobei sich das Natrum mit Kohlensäure verbindet. Das kohlensaure Natrum wird alsdann aufgelöst und krystallisirt. Das gewonnene Schwefelkupfer wird zu schwefelsaurem Kupferoxyd geröstet, dieses ausgelaugt, das Kupfer auf Eisen niedergeschlagen (wobei der reinste Eisenvitriol als Nebenprodukt erhalten wird) und das gefällte Kupfer im Calcinirofen wieder zu Oxyd oxydirt.

Die 1. B. S. 94 beschriebene Reinigung des basisch kohlensauren Natrums durch gestörte Krystallisation gelingt den minder geübten Arbeiter öfters nicht vollkommen. Nach Jonas (Pharm. Centr. Bl. 1835. S. 733) wird 1 Theil rohes Natr. subcarbonic. cryst. in $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung durch ein angefeuchtetes Colatorium geseiht und zur Krystallisation in einem schicklichen Gefäße, nachdem man eine Zeitlang kräftig mit einem Spatel umgerührt hat, hingestellt. Nun gibt man Acht, daß man den Zeitpunkt abpaßt, wo die ganze Masse zu coaguliren anfängt, dann wird von neuem mittelst eines Spatels umgerührt, das Gefäß aus dem kalt machenden Behälter genommen, bis sich an Krystallen nichts mehr abscheidet. Hierauf werden auf einem angefeuchteten Colatorium die Krystalle gesammelt und mit etwas Wasser abgespühlt. Man erhält so nach Abtrocknung in einer Schüssel kleine blendend weiße, öfters chemisch reine Krystalle von Natr. (sub.) carbonicum, die sich besonders zur Darstellung des Natr. carbonic. siccat. sehr eignen.

Wackenroder (Archiv der Pharm. 15. S. 176. 1838) bedient sich, um aus dem gemeinen kohlensauren Natrum ein von Glaubersalz freies Salz zu gewinnen, folgender Methode: Man löst gemeines kohlensaures Natrum in der gleichen bis doppelten Menge Wassers mit Hülfe der Wärme auf, und setzt die Auflösung einer starken Kälte von mindestens — 8° C. aus. Das Ganze oder doch fast Alles gefriert. Die gefrorne Masse thauet in einer Temperatur von + 6° bis 10° C. allmählig in der Weise auf, daß ein kohlensaures Natrum hinterbleibt, welches nur noch wenig Glaubersalz enthält und sich nach Wiederholung der Procedur bis auf kaum noch entdeckbare Spuren von Glaubersalz rein erweiset. Dieses reine kohlensaure Natrum bildet übrigens unregelmäßige blätterige Krystalle, welche jedoch noch 10 At. Wasser enthalten. Man gewinnt nach dieser Methode $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des angewendeten gemeinen Salzes reines kohlensaures Natrum, während die Mutterlauge

nach wie vor zu den verschiedenen Zwecken, für welche eine Einmengung von Glaubersalz nichts schadet, brauchbar ist.

Natrum carbonicum acidulum. (1. Bd. S. 97.)

Hat man Gelegenheit, das Kohlensäuregas benutzen zu können, welches sich bei der Weingährung in den Branntweinbrennereien entwickelt, so läßt sich das doppelt kohlensaure Natrum nach Möhlenbrock ganz einfach auf folgende Weise darstellen: Das feingeriebene fatiscirte einfach kohlensaure Natrum trägt man ungefähr einen halben Zoll hoch in eine Papiercapsel, welche man in ein Spansieb gesetzt hat, worauf der obere Theil des letztern mit Papier gut bedeckt wird, um das Salz vor Staub zu schützen. Da die Branntweinbrenner gewöhnlich von dem gährenden Liquidum Hefe zum Verkauf abnehmen, so wird von ihnen der Gährbottich deshalb nur zum Theil mit einem Deckel bedeckt. Auf diesen Deckel stellt man das Sieb mit dem Natrum dergestalt, daß etwa ein Drittel desselben über dem gährenden Liquidum zu stehen kommt. Sobald das Liquidum in dem Bottich ausgegohren hat, reibt man das Salz in einer Reibschale durcheinander, damit die unterste Schicht desselben die Kohlensäure leichter aufnehmen kann. Nun bringt man das Salz auf dieselbe Weise wieder mit der gährenden Masse in Berührung und wiederholt diese Operation so oft, bis alles Natrum in zweifach kohlensaures Natrum verwandelt ist, was gewöhnlich in 8 bis 14 Tagen statt findet. Übrigens gelingt diese Arbeit nur im Sommer gut, indem im Winter oder bei einer kalten Lufttemperatur die Brennereien gewöhnlich so sehr mit Wasserdämpfen angefüllt sind, daß das kohlensaure Natrum dadurch recht bald feucht wird und ganz zusammenbackt, wodurch dasselbe verhindert ist, die Kohlensäure einzusaugen.

Das anderthalb kohlensaure Natrum läßt sich nach Winkler nach folgender Bereitungsmethode krystallisirt darstellen: 100 Gran reines wasserfreies kohlensaures Natrum und 152 Gran fein geriebenes Natrumbicarbonat werden zusammen in 4 Unzen dest. Wassers aufgelöst, die Auflösung in ein hohes Glas filtrirt und auf die Flüssigkeit 4 Unzen Alkohol von 80 PC. mit der Vorsicht gegossen, daß sie sich nicht mit einander vermischen. An den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten bilden sich auf den Wänden des Gefäßes durchsichtige, 4seitige Prismen. Der Alkohol vermischt sich allmählich mit der Salzlösung, und bei einer gewissen Verdünnung der letztern schießen zweifach kohlensaures und einfach kohlensaures Natrum an, beide aber tiefer unten als das anderthalb kohlensaure Salz.

Ferrum carbonicum. (1. Bd. S. 105.)

Das kohlensaure Eisenoxydul oxydirt sich beim Auswaschen nach Wittstein in weit geringerem Grade, wenn man es nicht blos heiß fällt, sondern

auch noch mit der Flüssigkeit ½ Stunde lang kocht, wodurch es mehr zusammengeht, dann aber durch öfteres Anrühren mit Wasser in einem mehr hohen als weiten Gefäße, Absetzen und Dekantiren von allen salzigen Theilen befreit, ehe man es aufs Colatorium bringt. Das Trocknen geschieht nach Daums Angabe in Blasen. Man hat jedoch schon mehrmals bemerkt, daß beim Ausschütten des getrockneten Präparats aus der Blase eine Dampfentwicklung und Zerfallen des Präparats zu einem braunen Pulver erfolgte. Nur als man die Blase direkt in ein Glas entleerte und dieses fest verkorkte, gelang es, das Präparat ohne merkliche Veränderung ins Standgefäß zu bekommen. Als man dieses nach einem halben Jahr öffnete, fand keine Einwirkung und keine, wenigstens keine schnelle Veränderung an der Luft statt. Es ist daher zweckmäßig, das Präparat in den Blasen zu lassen und, wie es der Gebrauch fordert, eine nach der andern zu entleeren.

Das von Becker und Clauer dargestellte Ferrum carbonicum saccharatum ist im 1. Bd. S. 782 beschrieben worden.

Plumbum carbonicum. (1. Bd. S. 108.)

In London wird Bleiweiß nach einer neuen Methode auf folgende Weise dargestellt: Kleine Stückchen Blei oder Schrote werden mit Wasser in einen Trog gebracht, der an einer horizontalen Welle hin und her bewegt wird. Durch das Übereinanderrollen werden beständig kleine Stückchen von den Bleikörnchen abgerieben, bis endlich alles in eine Masse von Bleistaub und Wasser verwandelt worden ist. Diese wird der Luft ausgesetzt, bis das Wasser verdampft ist. Das Blei oxydirt sich und wird kohlensauer auf Kosten der atmosphärischen Luft ohne Anwendung von Essig oder Wärme.

Man hat zeither (s. 1. B. S. 110) das nach der ältern Methode, durch Einwirkung von Essigdämpfen auf Blei gebildete Bleiweiß für basisch kohlensaures Blei angesehen, dagegen das durch Präcipitation aus essigsaurem Blei dargestellte für neutrales kohlensaures Bleioxyd gehalten, und die geringere Deckkraft, welche das letztere gegen das erstere besitzen soll, aus dieser verschiedenen Zusammensetzung zu erklären gesucht. Bischof (s. Journ. f. praktische Chemie 7. B. S. 172) hat mehrere Bleiweißarten des Handels, die theils nach der alten Methode, theils durch Präcipitation dargestellt worden, untersucht, und durchaus keine Bestätigung dieser Ansicht gefunden. Alle Analysen zeigen neutrales kohlensaures Bleioxyd an. — Was nun den Unterschied in der Deckkraft, welchen die Praktiker zwischen den auf verschiedene Art dargestellten Bleiweißsorten bemerkt haben wollen, so ist zuvörderst die Kraft des Vorurtheils und dann die durch die verschiedene Härte entstehende Täuschung zu berücksichtigen. Bischof legte geübten Anstreichern verschiedene Bleiweißproben vor, die theils aus metallischem Blei durch Essigdämpfe, theils durch Präcipitation mittelst Kohlensäure dargestellt worden

waren. Bald räumten sie diesen, bald jenen Proben eine größere Deckkraft ein, bald legten sie ihnen in dieser Beziehung einen gleichen Werth bei. Ein sehr hartes Bleiweiß läßt sich schwer reiben; je feiner aber die Farbe zertheilt ist, desto besser kann sie natürlich decken. Versäumt daher der Arbeiter ein anhaltendes Reiben, so bleibt die Farbe mehr oder weniger körnig und hat eine geringere Deckkraft. Die Härte und das spec. Gewicht des Bleiweißes hängen aber nicht von der Zusammensetzung ab, denn dasselbe kohlensaure Bleioxyd kann durch Beobachtung gewisser Kunstgriffe in dichterer und in lockerer Form erhalten werden. Es läßt sich aber demohnerachtet nicht läugnen, daß nicht selbst bei durchaus gleicher chemischer Zusammensetzung des Bleiweißes eine Verschiedenheit in der Deckkraft statt finden könne. Diese Verschiedenheit kann in einer mehr oder weniger krystallinischen Bildung des Bleiweißes zu suchen seyn. Dem Begriff der Deckkraft nach wird ein Bleiweiß um so weniger decken, je krystallinischer es ist. Das natürliche krystallinische kohlensaure Bleioxyd hat, zu Pulver zerrieben und mit Öl vermischt, eine weit geringere Deckkraft, als gewöhnliches Bleiweiß. Je mehr also die Art der Produktion des künstlichen Bleiweißes eine krystallinische Bildung, oder wenigstens eine Annäherung zu ihr vermuthen läßt, desto weniger ist von einem so gebildeten Bleiweiß Deckkraft zu erwarten. Langsame Bildung befördert die Krystallisation, man sollte daher denken, daß das durch Essigdämpfe dargestellte Bleiweiß krystallinischer und weniger deckend seyn müsse, als das gefällte, was aber die Praktiker verneinen. Das durch Präcipitation dargestellte Bleiweiß deckt aber um so besser, durch je reinere Kohlensäure, also je schneller es gefällt wurde; der Vorwurf schlechterer Deckkraft trifft also vielleicht nur jenes Bleiweiß, welches durch das aus brennenden Kohlen erhaltene Gas, welches höchstens 10 PC. Kohlensäure enthält, dargestellt wurde. So gewiß es ist, daß die mehr oder weniger krystallinische Beschaffenheit eines Pigments überhaupt Einfluß auf seine Deckkraft habe, so scheint doch noch ein anderer Umstand berücksichtigt werden zu müssen. Es ist nehmlich bekannt, daß manche für sich wenig durchsichtige Körper einen höhern Grad von Durchsichtigkeit erlangen, wenn sie Wasser oder andere Flüssigkeiten in sich aufnehmen. So kann man die undurchsichtigsten Stücke von Glas, Edelsteinen u. s. w. durch Eintauchen in eine Materie von gleicher Brechungskraft durchsichtig machen. Dadurch ist zu entdecken, ob ein von außen gut aussehender Edelstein nicht vielleicht innwendig rissig ist; man braucht ihn nur in Sassafras-Öl oder in ein ähnliches zu tauchen, wo man in dem alsdann fast ganz durchsichtig gewordenen Stein alle Risse u. s. w. bemerkt. Das undurchsichtigste Papier erlangt bekanntlich einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit, wenn man es in Öl tränkt. Der Hydrophan erlangt durch Aufnahme von Wasser oder andern Flüssigkeiten einen höhern Grad von Durchsichtigkeit. Digerirt man ihn in geschmolzenem Wachs, so ist seine Durchsichtigkeit, so lange er heiß ist, schöner, als wenn er blos Wasser in sich aufgenommen hat. Dies rührt ohne Zweifel davon her, daß das Wachs die Lichtstrahlen mehr bricht, als das Wasser, und also

in dieser Hinsicht der Materie des Hydrophans näher steht als das Wasser. Diese Thatsachen werfen ein großes Licht auf die Deckkraft der Pigmente. Ein feines Pulver einer undurchsichtigen Substanz läßt eine Fläche, welche man so dünn als möglich damit bedeckt, nicht durchscheinen; reibt man es aber mit einer Flüssigkeit an und bestreicht die Fläche mit dieser Farbe, so scheint die Fläche in den meisten Fällen mehr oder weniger durch. Die Deckkraft des Pulvers ist also im trocknen Zustande größer, als in seiner Vermengung mit der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit von der Art, daß sie sich nach dem Anstrich vollkommen verflüchtigt, so zeigt sich die Fläche wieder ganz bedeckt, indem der trockne Überzug des Pulvers zurückbleibt. So verhält sich Kalkmilch, Kreide mit Leimwasser u. s. f., diese Anstriche lassen im nassen Zustande die Flächen völlig durchscheinen, so daß es beinahe scheint, als wenn die damit bestrichenen Stellen mit bloßem Wasser überzogen wären. Anders verhält sichs, wenn Pigmente mit Flüssigkeiten abgerieben werden, die sich beim Trocknen nicht verflüchtigen. Wird ein Pigment mit einem trocknenden Öl abgerieben und damit eine Fläche bestrichen, so verflüchtigt sich das Öl nicht, sondern es trocknet zu einer durchsichtigen und gelben Substanz ein. Es bleibt daher ein Überzug zurück, der aus dem Pigment, gemengt mit einem durchsichtigen festen Körper, besteht, und dieser kann, wenn er dieselbe Brechungskraft, wie das Pigment besitzt, dessen Undurchsichtigkeit mehr oder weniger vermindern, gerade so, wie es das Öl in dem damit getränkten Papier thut. Daraus erklärt es sich, wie Kreide, Schwerspath, Gyps und andere ähnliche weiße Pigmente, als Wasserfarben aufgetragen, sehr gut decken, während sie als Ölfarben, da sie mit dem eingetrockneten Öl gleiche Brechungskraft haben, eine sehr schlechte Deckkraft besitzen. Es ist klar, daß andere Flüssigkeiten, welche sich, wie das Wasser, vollständig verflüchtigen, ebenso gut zum Anstrich jener Pigmente dienen können. Man kann also diese Pigmente ebenso gut mit Alkohol oder ätherischen Ölen abreiben, und der Anstrich ist nach dem Trocknen ebenso deckend, wie beim Wasser. Unter allen weißen Pigmenten gibt es keines, welches als Ölfarbe eine so große Deckkraft besäße, wie das kohlensaure Bleioxyd. Es deckt sogleich beim Anstrich, wie nach dem Trocknen, ohne daß dadurch die Deckkraft, wie bei jenen Wasserfarben, zuzunehmen scheint. Das kohlensaure Bleioxyd muß also, abgesehen von seiner, durch eine größere oder geringere krystallinische Beschaffenheit herbeigeführten geringern oder größern Deckkraft, unter allen weißen Pigmenten durch die fetten Öle am wenigsten von seiner Undurchsichtigkeit verlieren. Zwischen der Brechungskraft des kohlensauren Bleioxyds und der des Leinöls, womit es in der Regel abgerieben wird, müßte also eine große Differenz statt finden. Daß überhaupt die Bleioxyde eine große Brechungskraft besitzen, zeigt das chromsaure Bleioxyd, welches die größte Brechungskraft unter allen bis jetzt untersuchten Substanzen besitzt. Das chromsaure Bleioxyd ist aber auch bekanntlich eine ausgezeichnet deckende Malerfarbe. Nächst ihm geht das kohlensaure und schwefelsaure Bleioxyd allen übrigen Salzen voran. Die Öle haben eine viel geringere Brechungs-

kraft; der Kalkspath kommt aber in seiner Brechungskraft nahe mit den Ölen überein. Das Bleiweiß, selbst das durch Essigdämpfe bereitete, hält, wenn es nicht vollkommen ausgewaschen worden ist, etwas essigsaures Bleioxyd; denn es ist bekannt, daß sich hierbei neben dem kohlensauren Bleioxyde stets essigsaures bildet. Es kann 0,5 PC. und noch mehr in dem käuflichen Bleiweiß betragen.

Nach Wackenroder (Archiv. der Pharmacie 15. B. S. 187) enthält das kohlensaure Bleioxyd, welches als Nebenprodukt bei Zersetzung des Bleizuckers durch kohlensaure Alkalien abfällt, etwas mehr basisches essigsaures Bleioxyd, als das gewöhnliche Bleiweiß, insofern es beim Erhitzen in der Glasröhre nicht blos schmutziggelb oder graulich, sondern dunkelgrau wird. Dieser geringfügige Unterschied verschwindet aber, wenn man dasselbe mit Wasser digerirt, dem ganz wenig kohlensaures Kali beigefügt worden ist. Der diesem Bleiweiß gemachte Vorwurf der Untauglichkeit zur Bereitung des Empl. Cerussae ist gewiß nur dann gegründet, wenn der Niederschlag unvollständig von kohlensaurem oder essigsaurem Kali befreit worden ist, obgleich das Auswaschen desselben gar keine Schwierigkeit macht.

Acidum citricum (1. B. S. 111.)

In der bei der trocknen Destillation der Zitronensäure erhaltenen Flüssigkeit befinden sich zwei verschiedene Brenzsäuren aufgelöst, die daraus durch Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt dargestellt werden können. Zuerst krystallisirt die von Dumas näher erkannte Brenzzitronensäure in weißen Krystallen, und aus der von derselben zurückbleibenden Mutterlauge wird dann die Para-Brenzzitronensäure in rhomboidalen Tafeln krystallisirt gewonnen. Durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren werden beide Säuren gereinigt. Die Brenzzitronensäure schmilzt in der Wärme und verflüchtigt sich auf einer heißen Unterlage in weißen, stechenden Dämpfen. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser; aus der kochenden Lösung krystallisirt sie beim Erkalten. Mit den Salzbasen bildet die Brenzzitronensäure krystallisirbare, meistens in Wasser und Alkohol lösliche Salze.

Die Para-Brenzzitronensäure ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer, erfordert bei 10° 17 Theile und bei 20° 12 Theile Wasser zur Auflösung. Sie ist auch in Alkohol und Äther löslich und verflüchtigt sich in der Wärme unzersetzt in weißen Dämpfen.

Lassaigne erhielt bei der trocknen Destillation der Zitronensäure eine sauer-wässerige Flüssigkeit und ein schweres Öl; aus beiden läßt sich Brenzzitronensäure darstellen. Boullay fand, daß sich dabei auch eine spirituöse Flüssigkeit entwickelt. Nach Robiquet (s. Ann. d. Chim. et de Ph. LXV. 65) entwickelt sich bei der trocknen Destillation der Zitronensäure zunächst Kohlenoxydgas und Kohlensäure, dann eine sehr saure, angenehm riechende wässerige Flüssigkeit, eine ölige Substanz, eine Art Naphtha und eine feste

bituminöse Materie bleibt im Rückstande. Destillirt man die erhaltene wässerige Flüssigkeit bei mäßiger Wärme, so geht ein farbloses, nach Essignaphtha riechendes Destillat über, welches bitter schmeckt und wenig sauer ist. Sättigt man die freie Säure durch etwas Kalkhydrat und rectifizirt dann über Chlorcalcium bei erkälteter Vorlage im Wasserbade, wobei man jedoch die anfängliche Vermischung des Chlorcalciums mit der Flüssigkeit in der Kälte vornimmt, so wird in der mit Eis abgekühlten Vorlage ein ätherartiges, bitter schmeckendes, der Essignaphtha ähnlich riechendes Destillat erhalten, das sich entzünden läßt, und dessen Kochpunkt nach nochmaliger Rectifikation über Ätzkali und Chlorcalcium constant auf 58—59 und das spez. Gewicht auf 0,7975 bei 13° bleibt. Es ist aus 6 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, hat also gleiche Zusammensetzung wie das Aceton. — Die ölige Substanz enthält 2 verschiedene Produkte; das eine ist bei 100° flüchtig, krystallisirbar und angenehm sauer; das Andere ist bei derselben Temperatur fix, hat einen kaustischen Geschmack und die Charactere eines ätherischen Öls. Letzteres geht aber durch Aufnahme von Wasser in ersteres, in die krystallisirbare Substanz, über und ist wasserfreie Brenzzitronensäure. Die Brenzzitronensäure gehört also zu den wenigen Beispielen von organischen Säuren, die durch Erwärmung ohne Zersetzung ihr Wasser verlieren und es von selbst wieder aufnehmen.

Acidum formicium. (1. B. S. 116.)

Die Ameisensäure, deren Bildung und Vorkommen im 1. B. S. 116 angezeigt worden ist, entsteht ferner durch indirecte Verbindung von Kohlenoxyd und Wasser, z. B. bei der Zersetzung des Chlorals (2. B. S. 80) durch Alkalien, so wie neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser als Produkt der trocknen Destillation verwitterter Sauerkleesäure. Dann liefern beinahe alle vegetabilischen Körper, wenn sie mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, manche auch mit verdünnter Salpetersäure destillirt werden, als Oxydationsprodukte Kohlensäure, Ameisensäure und zuweilen auch Essigsäure.

Um das Hydrat der Ameisensäure (möglichst concentrirte Säure) darzustellen, muß man sich, auf die am angeführten Ort angegebene Weise, ameisensaures Bleioxyd verschaffen, welches man fein zerreibt und in der Wärme oder über Schwefelsäure sorgfältig trocknet. Man bringt dieses Salz in eine tubulirte Retorte oder in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, deren eines Ende zu einer langen dünnen Röhre ausgezogen, nach abwärts gebogen und in eine kleine Vorlage eingepaßt ist; man leitet nun durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknete Schwefelwasserstoffsäure darüber, bis die Zersetzung des Bleisalzes vollendet ist. Es entsteht Schwefelblei und Ameisensäurehydrat; durch gelinde Wärme wird die Säure in die Vorlage übergetrieben, und durch einmaliges Aufkochen von aller Schwefelwasserstoffsäure befreit.

Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von äußerst durchdringendem Geruch; es krystallisirt bei —1° äußerst leicht in breiten, glänzenden Blättern; die Krystalle schmelzen bei + 1°; ihr specif. Gewicht ist 1,2353 bei 12°, ihr Siedpunkt bei + 98,56. Es ist bemerkenswerth, daß das Hydrat der Ameisensäure denselben Sied- und Gefrierpunkt wie reines Wasser besitzt. Wenn man sie zum Sieden erhitzt, so läßt sich ihr Dampf entzünden; er brennt mit blauer Flamme, ähnlich wie Alkohol. — Diese Säure ist eine der ätzendsten Substanzen. Bringt man einen Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut, so verursacht er unträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weiß, zieht sich zusammen, es entsteht eine schmerzhafte, eiternde Wunde, genau, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre. Sie mischt sich mit Wasser ohne Erwärmung, wobei ihr spec. Gewicht abnimmt; mit Alkohol erwärmt, entsteht eine reichliche Menge Ameisennaphtha.

Verdünnte Ameisensäure kann man sich vortheilhaft verschaffen, wenn man 1 Th. Amylum mit 4 Th. sehr fein gepulvertem Braunstein und 4 Th. Wasser in einer Destillirblase vermengt, alsdann 4 Th. Vitriolöl nach und nach unter beständigem Umrühren einträgt, und durch einige Hände voll Stroh, das man unter der Blase verbrennt, die Temperatur bis zu dem Punkte steigert, wo die Mischung anfängt, sich aufzublähen und in die Höhe zu steigen. Jetzt wird der Helm aufgesetzt und so lange destillirt, bis 4½ Theil Flüssigkeit übergegangen sind. Die erhaltene Säure besitzt ein spec. Gew. von 1,025 und 1 Unze derselben sättigt 51 Gran kohlensaures Natrum.

Zur Darstellung der Säure im Kleinen (in Retorten) muß die Menge des Wassers, um das Übersteigen zu verhüten, vermindert werden; am zweckmäßigsten ist folgendes Verhältniß: 10 Theile Stärke, 37 Manganhyperoxyd, 30 Th. Vitriolöl und 30 Th. Wasser, wonach man 3,35 Th. Ameisensäure von 1,042 spec. Gewicht erhält, von welcher 100 Th. durch 15 Th. kohlensaures Natrum gesättigt werden. Die Retorte muß wenigstens 10mal das Volum der Mischung fassen können.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Ameisensäure ist gelblich gefärbt und durch eine weiße Substanz milchig getrübt, enthält auch oft schweflige Säure, auch Kupfer und Zinn, wenn sie in einer Destillirblase bereitet worden ist. Zur Reinigung sättigt man die Säure mit kohlensaurer Kalkerde, setzt etwas überschüssige Kalkmilch hinzu, um den sauren schwefligsauren Kalk zu zerlegen, filtrirt und dampft den reinen ameisensauren Kalk bis zur Trockne ab. 10 Theile des letztern werden sodann mit 8 Th. Vitriolöl, das mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, der Destillation unterworfen. Man erhält 9 Th. concentrirte Ameisensäure von 1,075. Die Destillation geht ruhig ohne Aufblähen und Stoßen vor sich. Die stärkste Ameisensäure, welche sich auf diesem Wege gewinnen läßt, wird durch Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Th. feingeriebenem ameisensaurem Bleioxyd, 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser erhalten. Die Säure enthält 2 At. Wasser; sie siedet bei 106°, gefriert noch nicht bei — 15, ihr spec. Gew. ist 1,1104;

sie ist eben so corrosiv, wie das erste Hydrat; ihr Dampf läßt sich ebenfalls entzünden.

Die Entstehung der Ameisensäure durch Destillation von organischen Körpern mit Braunstein und Vitriolöl läßt sich aus der Zusammensetzung derselben leicht erklären. Zucker und Stärke lassen sich betrachten als Verbindungen von Kohlenstoff, Ameisensäure als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser. Der Braunstein veranlaßt also bei Gegenwart von Schwefelsäure die Entstehung der Ameisensäure und Kohlensäure, indem er Sauerstoff an den Kohlenstoff dieser vegetabilischen Substanzen abgibt; man erhält als Rückstand schwefelsaures Manganoxydul. Es ist nun Folgendes zu beachten. Alle organischen Körper, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wie im Wasser vorhanden sind, liefern unter diesen Umständen eine überwiegende Menge Ameisensäure, ferner Kohlensäure und keine Essigsäure; alle diejenigen, welche mehr Wasserstoff enthalten, liefern gleichzeitig Essigsäure und nur Spuren von Kohlensäure, z. B. Alkohol; alle andern, die ein größeres Verhältniß Sauerstoff enthalten, geben eine überwiegende Menge Kohlensäure, keine Essigsäure und wenig Ameisensäure, wie z. B. Weinsäure, Schleimsäure ꝛc. Essigsäure, in welcher Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie im Wasser, wird zwar beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure nicht in Ameisensäure verwandelt; allein mit Jod- und Überjodsäure erwärmt, gibt sie eine reichliche Menge Ameisensäure (Handwörterbuch von Liebig und Poggendorf 1. B. S. 296).

Emmet, Prof. in Virginien (s. Archiv der Pharmac. 13. B. S. 157. 1838) sucht zu zeigen, daß die Entstehung der Ameisensäure aus Zucker, Stärke ꝛc. nicht auf der theilweisen Abgabe des Sauerstoffs des Braunsteins an diese Substanzen beruhe, sondern daß die Gegenwart des Braunsteins nicht nur unnöthig, sondern auch schädlich sey, da durch denselben, so wie durch alle Peroxyde, auch Ameisensäure zersetzt, und dadurch Kohlensäure entwickelt werde. Die Ameisensäure läßt sich mit allen Substanzen darstellen, die durch Schwefelsäure rasch geschwärzt werden. Sie erscheint selten vor der Verkohlung, und nur wenn die Schwefelsäure eine starke Anziehung für Wasser besitzt. Der Proceß zur künstlichen Darstellung der Ameisensäure ist den Operationen analog, durch welche Baumwolle, holzige Materie u. s. w. in Gummi, Gummi oder Stärkmehl in Zucker, und Alkohol in Äther oder ölbildendes Gas verwandelt wird, sofern es die Integrität der Schwefelsäure betrifft; in anderer Beziehung, namentlich in dem reichlichen Absatz von Kohlenstoff, vor dem Entweichen der Ameisensäure, hat der Vorgang mehr Ähnlichkeit mit dem, wobei Alkohol auf einmal in Kohlenstoff und ölbildendes Gas zerlegt wird. Die Ähnlichkeit ist noch größer, wenn man, wie es wahrscheinlich ist, annehmen darf, daß die Wirkung der Schwefelsäure darin besteht, Wasser oder dessen Elemente aus der organischen Substanz abzuscheiden, welche die Ameisensäure gibt. Die Schwefelsäure kann auch durch Phosphorsäure und Zinnchlorid vertreten werden, obwohl dieses in praktischer Hinsicht nicht vortheilhaft ist. Die organischen Stoffe,

z. B. Zucker, Stärke ꝛc. würden demnach unter Einfluß starker Schwefelsäure dasselbe allgemeine Verhältniß zur Ameisensäure besitzen, und die letzte zum Kohlenoxyd, was der Alkohol zum Äther und dieser zum ölbildenden Gas besitzt.

Bei der Darstellung der Ameisensäure nach Döbereiner (s. 1. B. S. 118) so wie bei dem Verfahren, solche ohne Anwendung von Braunstein zu erzielen, bildet sich vor der Verkohlung stets eine bemerkliche Menge eines flüchtigen Öls, welches, wenn die Schwefelsäure so verdünnt ist, daß die Mischung bei der Siedhitze nicht verkohlt wird, bei der Destillation übergeht. Sobald aber die Materie schwarz wird, hört seine Bildung auf, und wenn man sogleich die Schwefelsäure nur zur Hälfte verdünnt anwendet, so erscheint es gar nicht, sondern statt dessen starke Ameisensäure, ohne fremden Geruch und fast farblos. Dieses Öl ertheilt der Säure ein zimmtartiges Arom und einen bittermandelartigen Geschmack.

Das Verfahren, welches Emmet als das angemessenste zur Darstellung einer starken Ameisensäure empfiehlt, ist folgendes: Man mische in einer tubulirten Glasretorte gleiche Maaße Vitriolöl, Wasser und reinen Rocken (oder zerquetschten Mais), erhitze bis zum Sieden, und sobald die Masse durch und durch schwarz geworden ist, setze man noch eine Maas Wasser zu und destillirt eine Maas Ameisensäure über.

Göbel (Journ. f. prakt. Chemie V. 470) empfieht das ameisensaure Natrum als bestes Reductionsmittel, sowohl der Oxyde, als auch der Schwefelmetalle und Salze, bei gerichtlichen microchemischen Untersuchungen auf metallische Gifte, zu welchem Zweck es mit dem zu prüfenden Körper vermischt, und damit in einer gewöhnlichen kleinen Röhre in der Flamme einer Lampe erhitzt wird.

Acidum gallicum (1. B. S. 120.)

Durch Behandlung der Gallussäure mit Schwefelsäure erhielt Robiquet (Journ. d. Chim. med. Août 1836. S. 401) eine rothe, der Ellagsäure isomerische, aber sich in vielen Stücken anders verhaltende unlösliche Säure. — Bekanntlich halten sich die Verbindungen der Gallussäure mit den Alkalien nur bei völligem Ausschluß des Sauerstoffs unverändert. Durchs Zusammenbringen von wasserfreier Gallussäure mit wasserfreiem Ammoniakgas erhält man jedoch eine Verbindung, welche ohne Veränderung in heißem und kaltem Wasser sich lösen, einige Zeit gelöst bleiben, krystallisiren und Krystallwasser zurückhalten, auch an der Luft unverändert bleiben kann. Dieß ist aber nur mit dem sauren Salz der Fall, denn das völlig mit Ammoniak gesättigte Salz zersetzt sich bald. — Erhitzt man Gallussäure in einer wässerigen Chlorcalciumlösung, so fängt noch lange vor 15° (bei welcher Hitze sich die Gallussäure, für sich erhitzt, zu zersetzen anfängt) die Kohlensäureentwicklung an, und es entsteht eine Verbindung, welche sich weder mit Ellagsäure noch mit Brenzgallussäure identifiziren läßt, sondern aus Gallus-

säure und Chlorcalcium zu bestehen scheint, bei weiterer, trockner Erhitzung aber Brenzgallussäure liefert.

Nach Pelouze entsteht bekanntlich die Gallussäure aus dem Gerbstoff unter Zutritt der Luft dadurch, daß durch den Sauerstoff der Luft ein Theil des Kohlenstoffs aus dem Gerbstoff als Kohlensäure geschieden wird. Robiquet erinnert aber, daß manche Pflanzenstoffe, die sehr wenig Gerbstoff enthalten, ziemlich viel Gallussäure liefern (z. B. die Mangokörner), so wie auch, daß sich aus Galläpfelmaceraten in verschlossenen Gefäßen ohne Luftzutritt und ohne Gasentwicklung eben so viel Gallussäure, und zwar durch Farbestoff weniger verunreinigt, bildet, als bei Zutritt der Luft. Es geht nun zwar daraus keineswegs hervor, daß die Gallussäure nicht aus Gerbstoff entstehe, aber doch, daß diese Umwandlung eine weit langsamere und vielleicht innerlich andere sey, als man glaubt. — Reiner Gerbstoff hatte sich unter den günstigsten Umständen selbst nach 8 Monaten erst zur Hälfte in Gallussäure verwandelt, dagegen bei Galläpfeln, selbst ganzen, die Umwandlung in einem Monat vollendet ist, wobei man jedoch nur die Hälfte von dem Gewicht des consumirten Gerbstoffs an Gallussäure erhält, während doch der Theorie nach der Verlust nur 10 PC. betragen sollte. Daß dieser große Verlust nicht von theilweiser Zersetzung der gebildeten Gallussäure herrührt, ergibt sich aus mehreren Beobachtungen. — Ein Galläpfelmacerat geht übrigens weit schneller in Gallussäure über als Gerbstofflösung, auch erfolgt beim ersteren ohne Zutritt der Luft diese Verwandlung. Da aber Pelouze die Bildung der Gallussäure aus dem Gerbstoff durch Sauerstoff überzeugend dargethan hat, so scheint es, als ob die übrigen Bestandtheile der Galläpfel eine hefenartige Wirkung ausüben. Daß die Schwierigkeit, reinen Gerbstoff in Gallussäure zu verwandeln, nicht von einer Veränderung des Gerbstoffs durch die Ätherbehandlung abhängt, geht daraus hervor, daß auch ein sehr concentrirter kalter wässeriger Auszug der Galläpfel, welcher fast nur Gerbstoff enthielt, sich ebenfalls, selbst nach Verdünnung, auf unbestimmte Zeit hin unverändert erhielt. Erschöpfte man Galläpfel nach einander mit gleichen Wassermengen, so lieferte derjenige Auszug, welcher noch ziemlich viel Gerbstoff, aber dabei auch viel von dem (nach Pelouze sehr geschwind schimmelnden, aber dabei keine Gallussäure liefernden) Schleime der Galläpfel enthielt, die meiste Gallussäure. Hieraus erklärt sich die Beobachtung, daß ein Galläpfelauszug in hermetisch verschlossenen Gefäßen keine Veränderung erlitt; ohne Zweifel war er nicht mit der gehörigen Menge Wasser bereitet worden, so daß er bloß den Gerbstoff, nicht aber den Schleim, aufgelöst enthielt. Daß die Gallussäure nicht in den Galläpfeln präexistirt, wenigstens nur in höchst geringer Menge, beweisen die Versuche von Pelouze über die Ätherbehandlung der Galläpfel hinreichend. Er hat die verschiedenartigsten Sorten Galläpfel mit Äther und mit Wasser behandelt; im ersten Fall enthielt der Auszug nie mehr als Spuren, im letztern allemal viel Gallussäure, die Luft mochte Zutritt haben oder nicht.

Acidum hydrothionicum. (1. B. S. 124.)

Schwefelwasserstoff in flüssiger Gestalt kann nach Kamp und Liebig durch Einschließen trocknen Wasserstoffsupersulphürs in einer Röhre erhalten werden, wo sich nach und nach Schwefel in Krystallen absetzt und gewöhnliches Schwefelwasserstoffgas sich zur Flüssigkeit condensirt. Auch verdichtet sich Schwefelwasserstoffgas bei — 10 und einem Druck von 17 Atmosphären zur tropfbaren Flüssigkeit.

Aus Buchners Versuchen (s. Repert. XI. S. 19) geht hervor, daß der Schwefelwasserstoff fähig ist, zersetzend auf die einfachen wie auf die doppeltkohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden, wenn sie in Wasser aufgelöst, oder darin vertheilt sind, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei der Kochhitze des Wassers einzuwirken, und daß diese Zersetzung sogar eine vollständige seyn kann, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs andauernd geschieht. Es bildet sich hiebei zuerst ein Sulfhydrat, welches beim Erwärmen an der Luft sehr bald in ein Hyposulphit übergeht. Die Kohlensäure kann aber auch bei ihrer Einwirkung auf Auflösungen von Sulfhydraten dieselben zersetzen, und zwar leichter und schneller, als die Schwefelwasserstoffsäure die Carbonate. Geschieht diese Zersetzung an der Luft und in der Wärme, so verwandelt sich dabei ein Theil des Sulfhydrats in ein Hyposulphit. Wirken Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure gleichzeitig auf Basen ein, so theilen sich beide nach dem Grade ihrer respectiven Verwandtschaft unter dieselben. Endlich zerlegt die Schwefelwasserstoffsäure außer den Carbonaten auch noch mehrere andere Sauerstoffsalze theilweise, hat aber auf Haloidsalze keine Wirkung.

Acidum malicum. (1. B. S. 134.)

Nach Liebig (s. Handwörterbuch der Chemie 1. Hft. S. 98) gibt die leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks auch ein gutes Mittel an die Hand, sich reine und ganz farblose Äpfelsäure zu verschaffen. Man zerlegt zu diesem Behuf das aus dem Safte niedergeschlagene und wohl ausgewaschene äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und theilt die Flüssigkeit in 2 Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak, gießt nachher wieder die andere Hälfte hinzu und dampft zur Krystallisation ab. Man erhält große regelmäßige Krystalle von saurem äpfelsauren Ammoniak, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren sich ganz rein und farblos erhalten lassen. Man schlägt dieses reine Salz mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zerlegt das erhaltene blendendweiße äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure.

Winkler (Jahrbuch der Pharmacie 1. S. 13) hat zur Darstellung der Äpfelsäure ein einfacheres Verfahren angegeben. Man soll die reifen Vogelbeeren in einem hölzernen Gefäße mittelst eines hölzernen Stempels zer-

quetschen, den Saft in einer zinnernen oder hölzernen Presse auspressen, in einem zinnernen Kessel aufkochen und durch ein dichtes wollenes Colatorium gießen. Der sehr sauer reagirende Saft erscheint jetzt völlig klar, blaßroth gefärbt und wird nun mit so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt, daß die Säure nur noch wenig vorwaltet. Die Flüssigkeit nimmt dadurch eine blaurothe Farbe an und erscheint etwas trübe. Man setzt nun zu 72 Th. des geklärten Safts 1 Th. in Wasser gelöstes neutr. essigsaures Bleioxyd, trennt nach einigen Stunden den ausgeschiedenen flockig-pulverigen, hellgraublauen Niederschlag, welcher ein Gemenge von weinsaurem und zitronensaurem Bleioxyd und der Verbindung von Bleioxyd mit Farbstoff ist, durchs Filter und versetzt hierauf die filtrirte Flüssigkeit unter Umrühren so lange mit kleinen Portionen einer concentrirten Auflösung von Bleisalpeter, bis eine von dem entstehenden Niederschlag abfiltrirte Probe durch denselben nur noch schwach getrübt wird. Der graulichweiße, oft auch schon ganz weiße, Niederschlag, unreines äpfelsaures Blei, wird, nachdem es krystallinisch geworden ist, auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit dest. Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet, fein zerrieben, in der 6—8fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers suspendirt und so lange Schwefelwasserstoffgas in die Mischung geleitet, als dasselbe noch aufgenommen wird, wobei man das Gemisch zur Beförderung der Schwefelwasserstoffaufnahme so oft als möglich umschütteln muß, indem nur dadurch eine vollständige Zersetzung des Salzes erreicht werden kann. Man trennt hierauf die kaum noch gefärbte Auflösung der Äpfelsäure von dem gebildeten Schwefelblei durchs Filter, erhitzt dieselbe bis zur vollständigen Verflüchtigung der Schwefelwasserstoffsäure im Wasserbade, neutralisirt die Säure mit Ammoniakflüssigkeit und digerirt die kaum noch bemerkbar gefärbte Flüssigkeit mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle. Das Filtrat, welches jetzt farbloses äpfelsaures Ammoniak enthält, wird durch Bleisalpeterlösung zersetzt; das blendend weiße äpfelsaure Bleioxyd, nachdem es krystallinisch geworden ist, sorgfältig ausgewaschen, in der 3—4fachen Gewichtsmenge destill. Wassers vertheilt und durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Das Filtrat enthält jetzt, sobald die dabei befindliche Schwefelwasserstoffsäure durchs Erhitzen entfernt ist, ganz reine Äpfelsäure, welche durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbade und zuletzt in ganz gelinder Wärme krystallisirt erhalten wird. Die Krystallisation der ganz reinen Äpfelsäure erfolgt leicht und zwar krystallisirt sie in kleinen, ziemlich harten, glasglänzenden, aus feinen vierseitigen kurzen Säulchen bestehenden, sternförmigen Krystallparthieen, die sich zuletzt zu einer gleichförmigen krystallinischen Masse vereinigen. Mit Ammoniak übersättigt, erleidet die reine Säure durchaus keine Färbung.

Über die Eigenschaften und das Verhalten der Äpfelsäure ist noch folgendes zu erwähnen. An feuchter Luft zerfließt die krystallisirte Äpfelsäure (Äpfelsäurehydrat) und ihre Auflösung zersetzt sich in verschlossenen Gefäßen, unter Bildung einer schleimigen Masse; sie reduzirt Goldsalze, entwickelt mit Vitriolöl Kohlenoxyd und Essigsäure und scheint durch Kochen mit Alkohol eine Veränderung zu erleiden. Bei 120° verliert die krystallisirte Säure ihr

Hydratwasser, und durch Einfluß der Wärme erleidet sie eine merkwürdige Veränderung. Bei raschem und starkem Erhitzen hinterläßt sie Kohle und liefert Essigsäure und brenzliche Produkte. Wenn sie aber in einem Ölbade einer Temperatur ausgesetzt wird, welche 200° nicht übersteigt, so zerlegt sie sich gänzlich in Wasser und in 2 neue Säuren, in Equisetsäure und in Fumarsäure, welche beide flüchtig sind und auch schon in der Natur gebildet angetroffen werden. Bei 83° schmilzt die Äpfelsäure und bei 150° fängt die Zersetzung an. Bei 176° bilden sich beide genannten Säuren in gleichem Verhältniß. Die Equisetsäure, als die flüchtigere, nimmt den obern Theil, die Fumarsäure den Boden des Destillirgefäßes ein. Erhitzt man die Äpfelsäure sehr rasch auf 200°, so bildet sich Equisetsäure in größter Menge, und erhöht man die Temperatur nicht über 150°, so erhält man beinahe nur Fumarsäure; neben beiden aber unter allen Umständen erhält man Wasser. Schon früher wurden bei der trocknen Destillation der Äpfelsäure (wie im 1. B. S. 134 erwähnt worden ist) krystallisirbare Produkte erhalten, die aber ihrer Natur nach nicht erkannt, sondern für brenzliche Äpfelsäure gehalten wurden.

Mit den Basen gibt die Äpfelsäure die äpfelsauren Salze, welche entweder direct durch Verbindung der wässerigen Säure mit der entsprechenden Base, oder durch Zersetzung schwefelsaurer Salze vermittelst aufgelösten äpfelsauren Baryts dargestellt werden können. Die Verbindungen der Äpfelsäure mit Basen enthalten entweder wasserfreie Äpfelsäure oder Äpfelsäurehydrat. Enthalten sie außerdem noch Krystallwasser, so kann dieses bei 100° entfernt werden. Das Hydratwasser der Säure in den Salzen wird erst durch höhere Temperatur abgeschieden, nur die äpfelsaure Bittererde und die sauren Salze (die Äpfelsäure bildet nemlich auch saure und basische Salze) können nicht wasserfrei erhalten werden. Die neutralen und sauren Salze sind meistens in Wasser löslich; die unlöslichen werden sehr leicht durch Salpetersäure aufgelöst. — Bei der wechselseitigen Zersetzung auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern Salzen fällt häufig mit dem unauflöslichen Salz, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so daß der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Sie verhalten sich gegen Kali, Natrum, Ammoniak, wie die weinsteinsauren Salze, indem diese Basen mit den äpfelsauren Salzen, welche durch schwere Metalloxyde gebildet sind, im Wasser auflösliche Doppelverbindungen erzeugen; die Gegenwart von Äpfelsäure in einer Flüssigkeit, die Eisenoxyd oder Kupferoxyd enthält, verhindert z. B. die Fällung der letztern durch Alkalien.

Die neutralen Kali- und Natrumsalze sind nicht krystallisationsfähig, sondern zerfließen an der Luft; die sauren Salze dieser Basen lassen sich dagegen in Krystallen darstellen.

Nach ihrer Zusammensetzung ist die Äpfelsäure (s. 1. B. S. 134) isomerisch mit der Zitronensäure, wenigstens hat das äpfelsaure Silberoxyd mit dem zitronensauren Silberoxyd gleiche Zusammensetzung. Diese beiden Säuren verhalten sich demnach, was die Zusammensetzung betrifft, zu einander, wie die Traubensäure und Weinsäure. Übrigens konnte bis jetzt weder

Äpfelsäure in Zitronensäure, noch umgekehrt Zitronensäure in Äpfelsäure übergeführt werden. Die andern äpfelsauren und zitronensauren Salze weichen in ihrem Wassergehalt wesentlich von einander ab.

Die Equisetsäure (Malealsäure) bildet sich, wie schon oben angegeben wurde, beim raschen Erhitzen der Äpfelsäure auf 200°. Sie ist flüchtig und sammelt sich in der Vorlage als eine farblose Flüssigkeit an, welche zu großen Krystallen erhärtet. Schon fertig gebildet kommt sie neben Schwefelsäure und Phosphorsäure im Equisetum fluviatile et limosum vor; desgleichen im Aconitum napellus, daher sie auch Akonitsäure genannt wird.

Aus Equisetum wird die Säure erhalten, wenn man die frischen, während der Blüthe gesammelten Schäfte zerschneidet, in einem Mörser mit Wasser zerstößt, den etwas klebrigen Saft auspreßt und durch halbstündliches Kochen das Eiweiß und Blattgrün zum Gerinnen bringt. Die filtrirte, ganz klare, schwach säuerliche Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natrum übersättigt und mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure und Phosphorsäure niedergeschlagen. Es wird filtrirt, durch Bleizucker equisetsaures Bleioxyd gefällt und dasselbe durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man behandelt hierauf die Flüssigkeit mit thierischer Kohle, erhitzt sie mit Kreide, zerlegt den gebildeten equisetsauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch die letzten Spuren von Phosphorsäure entfernt werden, fällt die ammoniakalische Flüssigkeit abermals durch Bleizucker und zerlegt das equisetsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Die klare Auflösung wird abgedampft und der trockne Rückstand, welcher aus freier Equisetsäure und equisetsaurer Bittererde besteht, mit Äther behandelt, in welchem sich die freie Säure löst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung bei Zusatz von Wasser bis zur Syrupsconsistenz wird die Säure in Krystallen gewonnen.

Das Hydrat der Equisetsäure bildet farblose Krystalle von Anfangs saurem, später aber eckelhaftem, unangenehmem Geschmack. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Erhitzt man das Hydrat, so zerfällt es in Wasser und wasserfreie Säure, hierbei muß aber die Einrichtung so getroffen seyn, daß das Zurückfließen des Wassers nicht statt finden kann, sonst bildet sich Fumarsäure. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 75°, siedet gegen 176° und verflüchtigt sich genau bei ihrem Siedpunkt unverändert. Wird aber ihr Siedpunkt nur wenig überschritten, so entwickelt sich Gas, sie färbt sich und wird theilweise zerstört.

Die Fumarsäure, welche sich in Fumaria officinalis und Lichen islandicus gebildet findet, ist bereits im 1. Bd. S. 697 bei Extr. fumar. beschrieben worden. Sie bildet sich, wie bereits erwähnt wurde, bei der Destillation der Äpfelsäure neben Equisetsäure; da sie weniger flüchtig ist als die Equisetsäure, so bleibt sie beim Erhitzen der Äpfelsäure im untern Theil der Gefäße. Wird die Equisetsäure bei 100° in einem hohen Gefäße so erhitzt, daß das Wasser, welches sich entwickelt, immer wieder auf den Boden zurückfließt, so verwandelt sich dieselbe, wie ebenfalls schon vorangeführt worden ist, vollständig in Fumarsäure.

Acidum muriaticum. (1. B. S. 136.)

Wackenroder (Annal. d. Ph. 13 S. 241) hat gezeigt, daß die auf die gewöhnliche Weise aus Kochsalz und arsenikhaltiger Schwefelsäure bereitete Salzsäure gewöhnlich mit dem ganzen Inhalt der Schwefelsäure an arseniger Säure erhalten wird, indem sich diese in Chlorarsenik verwandelt, welches flüchtig ist, und mit dem salzsauren Gas in dem Grade abdunstet, daß es nicht hinreicht, dieses vorher durch eine kleinere Menge von Wasser hindurchstreichen zu lassen, da man es immer auch in der Salzsäure findet, welche sich dann aus dem so gewaschenen Gase bei dessen Absorption durch Wasser bildet. Um die Salzsäure frei von Arsenik zu bekommen, muß die Schwefelsäure vorher durch Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom Arsenik, und hierauf durch Einkochen wieder vom Wasser und Schwefelwasserstoff befreit werden. Es ist übrigens eine etwas verdünnte Schwefelsäure der concentrirten vorzuziehen, und die Destillation aus einer Retorte vorzunehmen. Mit dieser wird eine etwa halb so große tubulirte Vorlage verbunden, welche während der Destillation nicht abgekühlt wird, damit so viel salzsaures Gas als möglich durch die in den Tubulus eingefügte Röhre entweichen könne. Neben dieser Röhre fügt man ein enges, etwa 3′ langes Sicherheitsrohr ein und sperrt es durch sehr wenig Wasser ab. Die Verkittung geschieht mit einem steifen Fettkitt aus Bolus und Leinölfirniß und durch einen nicht ganz dicht schließenden Kork geht die Gasleitungsröhre in die Flasche, welche, je nach der verlangten Concentration, verschiedene Mengen Wasser enthält. Die Röhre darf nur 1—1¼″ in die Flüssigkeit eintauchen, da die Flüssigkeit an spec. Gewicht zunimmt. Die Flasche wird in Eis oder kaltes Wasser gestellt. Wackenroder schreibt vor, in die Retorte 590 Th. Kochsalz zu schütten und auf dieses durch eine weite, unten etwas gebogene, oben mit einem Glastrichter versehene Röhre ein erkaltetes Gemisch von 735 Th. engl. Schwefelsäure und 270 Th. Wasser (oder 675 Th. Nordhäuser Vitriolöl und 330 Wasser) zu gießen. Man kann die Retorte ziemlich anfüllen, wenn man nur gelinde feuert und das Feuer erst dann verstärkt, wenn die Gasentwicklung nachläßt. Der Retorteninhalt wird völlig flüssig und kann leicht in beständigem Kochen erhalten werden. Wird er wieder fest und wirft zähe Blasen, so ist die Operation als beendigt anzusehen. Man gibt nach einigen Stunden, noch vor völliger Erkaltung des Rückstandes, heißes Wasser in die Retorte und bekommt so das schwefelsaure Natrum viel leichter heraus. — Nach Wittstein (B. Rep. B. S. 225) sind jedoch zur Zerlegung des Kochsalzes 2 Atome Schwefelsäure erforderlich; er fand nach der Destillation von 8¼ Pfund Kochsalz und 9½ Pfund englischer Schwefelsäure in der erhaltenen Salzsäure kaum ⅔ so viel Chlor, als das Kochsalz enthielt. Als daher auf den Rückstand noch 4½ Pfund Schwefelsäure gegeben wurden, begann die Gasentwicklung aufs neue und dauerte durch nachgelegtes Feuer noch ein paar Stunden fort. Die Anwendung einer zu geringen Menge Schwefelsäure führt aber einen doppel-

ten Nachtheil herbei, einmal den einer verminderten Ausbeute an Salzsäure, und zweitens wird die Darstellung von Glaubersalz aus dem Rückstand erschwert, weil er noch unzersetztes Kochsalz enthält. Wittstein bereitet die Salzsäure auf folgende Weise: In eine tubulirten Retorte werden 8½ Pfund Kochsalz gethan; sollte dasselbe sehr grob seyn, so wird es etwas zerrieben, aber nicht erst getrocknet, weil es die Säure weit leichter durchdringt, wenn es sich in einem halbfeuchten Zustande, wie der Handel es liefert, befindet. An die Retorte wird, nachdem sie ins Sandbad gelegt ist, ein tubulirter Kolben gefügt, und aus dessen Tubus eine Weltersche Röhre in eine Flasche, worin sich 8½ Pfund destillirtes Wasser befinden, geleitet. Die Fugen werden am besten mit dünnen Streifen Kautschuck verschlossen, welche mit starkem Bindfaden befestiget werden. Nachdem alles lutirt und getrocknet ist, gießt man durch den Tubus der Retorte ein vorher erkaltetes Gemisch aus 14 Pfund englischer Schwefelsäure und 3½ Pfund Wasser, verschließt denselben und gibt sogleich Feuer. Die Destillation geht ganz gefahrlos von statten, während bei Anwendung unverdünnter Säure die Masse sich so aufbläht, daß die Retorte schon sehr groß seyn muß, wenn jene nicht übersteigen soll. In höchstens 8 Stunden ist die Destillation beendigt; die Flasche enthält dann 13 Pfund wasserhelle, chemisch reine Säure von 1,145 sp. Gew., und der Kolben über 2 Pfund Säure von 1,2 spec. Gewicht, letztere zwar gelblich, aber außerdem durch nichts verunreinigt. — Um eine Verunreinigung der Salzsäure mit Eisen zu verhüten, kann man, wie Keller (B. Rep. 7. B. S. 398) empfiehlt, das anzuwendende Kochsalz vorher in Wasser auflösen, der Auflösung einige Tropfen Kalilösung und dann so lange einen Galläpfel-Aufguß zusetzen, als dieser noch Eisen ausscheidet, worauf man die Mischung acht Tage lang stehen läßt, sie dann filtrirt und zur Trockne verdunstet. Ein so gereinigtes Kochsalz liefert, mit Schwefelsäure aus einer gewöhnlichen Retorte destillirt, eine reine Salzsäure, die man in einem an die Retorte (unlutirt) angefügten Kolben auffammelt.

Die von den Sodafabrikanten in großer Menge erzeugte und unmittelbar in den Handel gebrachte Salzsäure ist immer durch Eisenchlorid gelb gefärbt, enthält oft auch Chlor, salpetrige Säure oder auch schweflige Säure. Die Gegenwart der beiden ersten Stoffe rührt daher, daß das Meersalz Nitrate enthält, aus welchen durch die Schwefelsäure Salpetersäure und durch die Einwirkung der letztern auf die Salzsäure Königswasser sich bildet. Die schweflige Säure scheint aber ihre Entstehung daher zu haben, daß die Schwefelsäure auf die eisernen Cylinder bei einer gewissen Temperatur einwirkt; denn man hat in den Fabriken die Gewohnheit, die Cylinder etwas stark zu erhitzen, um die Zerlegung des Kochsalzes zu beendigen, und ist dieses geschehen, so wirkt alsdann der Überschuß der Schwefelsäure auf das Eisen, oxydirt dasselbe und verwandelt sich in schweflige Säure. Nach der Art der Behandlung gegen das Ende der Operation wird daher bald mehr, bald weniger, oft auch gar keine schweflige Säure erzeugt werden. Eine mit schwefliger Säure verunreinigte Salzsäure kann aber kein Chlor mehr enthal-

ten; denn beide Gasarten zersetzen sich in wässeriger Auflösung in Schwefelsäure und Salzsäure. Die Verunreinigung der Salzsäure mit schwefliger Säure ist aber deshalb vorzüglich nachtheilig, da eine dergleichen Säure nicht zur Bereitung des Chlors, der Chlorate, des Zinnsalzes und des Schwefelwasserstoffgases angewendet werden kann. Ist die schweflige Säure in beträchtlicher Menge in der Salzsäure enthalten, so läßt sie sich leicht an der braunen Farbe, am trüben Aussehen und am stechenden, unangenehmen Geruch einer dergleichen Salzsäure erkennen. Ist aber nur eine kleine Menge davon gegenwärtig, so hat Girandin ein Verfahren angegeben, dieselbe zu erkennen, das sich darauf gründet, daß durch Einwirkung des Zinnchlorürs auf die schweflige Säure solche desoxydirt wird, wodurch ein schöner gelber Niederschlag von Schwefel und Zinnoxyd entsteht. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Man wiegt in einem Glase eine halbe Unze der zu prüfenden Salzsäure ab, fügt 2 bis 3 Drachmen weißen, an der Luft nicht veränderten Zinnsalzes hinzu, rührt mit einem Glasstabe um, und verdünnt hierauf das Ganze mit dem 3fachen Gewicht destill. Wassers. Enthält nun die Salzsäure auch nur wenig schweflige Säure, so entsteht unmittelbar nach Zufügung des Salzes eine gelbe Trübung, und bei Zufügung von Wasser nimmt man sehr deutlich den Geruch des Schwefelwasserstoffs wahr, die Flüssigkeit nimmt eine braune Farbe an und setzt ein Pulver von derselben Farbe ab. Bisweilen entsteht die braune Färbung auch erst nach einigen Minuten und ist um so dunkler, je mehr schweflige Säure vorhanden war. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs findet aber immer im ersten Augenblick der Verdünnung der Säure mit Wasser statt. Diese Reaktion beruht darauf, daß ein Theil des Zinnsalzes sich auf Kosten eines zweiten Theils in Zinnchlorid verwandelt, während das freigewordene Zinn auf die schweflige Säure einwirkt und Zinnoxyd und Zinnsulfür bildet. Die Entwicklung der Hydrothionsäure rührt von der Auflösung einer kleinen Menge Schwefelzinns in der Salzsäure her. Damit aber die eben angezeigten Phänomene statt finden, muß man das Zinnsalz mit der Säure vor der Verdünnung mit Wasser in Berührung bringen; dann im entgegengesetzten Fall würde gar keine Reaktion entstehen. Wenn die Salzsäure frei von schwefliger Säure ist, so bringt das Zinnsalz keine bemerkenswerthe Erscheinung hervor; das Salz löst sich in diesem Fall blos auf und wird nur durch den Zutritt der Luft etwas getrübt. — Mehrere Fabrikanten befreien die Salzsäure von der schwefligen Säure dadurch, daß sie durch dieselbe Chlorgas streichen lassen, wo solche durch Wasserzersetzung in Schwefelsäure umgewandelt wird. Eine so behandelte Salzsäure enthält dann viel Schwefelsäure, die sie aber zur Bereitung des Zinnsalzes untauglich macht, indem sie gleichzeitig viel schwefelsaures Zinn bildet, welches für den Fabrikanten verloren geht.

Zu Acidum nitricum (1. B. S. 141).

Zur Darstellung der Salpetersäure kann man sich mit Vortheil des Natrumsalpeters (Chilisalpeters) bedienen, welcher sich wegen seines billigen Preises und größern Gehaltes an Säure vorzüglich dazu empfiehlt. Wendet man zur Zersetzung des salpeters. Natrums concentrirte Vitriolsäure an, so entsteht schon zu Anfang der Destillation ein starkes Schäumen des Inhalts der Retorte, so daß nur bei Anwendung einer sehr geräumigen Retorte das Übersteigen der Masse unterbleibt. Die Destillation erfolgt jedoch ohne starkes Schäumen leicht und vollständig, wenn man die zur Zersetzung bestimmte Vitriolsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichts Wasser verdünnt; das Destillat hat dann ein spezifisches Gewicht von 1,10, und der Rückstand bildet einen vollkommen geschmolzenen Kuchen. Wittstein (s. B. Repert. n. R. 14. B. S. 289) nimmt auf 4 Pfund Chilisalpeter 4⅔ Pfund Vitriolöl, dasselbe mit der angegebenen Menge Wasser verdünnend. Das heftige Schäumen des mit der concentrirten Schwefelsäure in Berührung gesetzten salpeters. Natrums hat nach Wittstein darin seinen Grund, daß das doppeltschwefelsaure Natrum sich mit 3 Theilen Krystallwasser verbindet, das doppeltschwefelsaure Kali aber nur 1 At. Krystallwasser aufnimmt. Sobald sich daher bei der Destillation des Natrumsalpeters mit concentrirter Schwefelsäure etwas doppeltschwefelsaures Natrum gebildet hat, so sucht dieses der gebildeten (wasserhaltigen) Salpetersäure, wie auch der noch vorhandenen freien Schwefelsäure Wasser zu entziehen und es zu binden, wodurch ein gewisser Grad von Trockenheit in der Masse entsteht. Dieser letztere wird sich also, da die Einwirkung der Schwefelsäure und die Entwicklung von mehr oder weniger zerlegter Salpetersäure ununterbrochen, wenn gleich langsamer fortdauern, durch die Expansion der letztern aufblähen, und erst eine auffallend starke Hitze ist im Stande, die Verwandtschaft des doppelt-schwefelsauren Natrums zum Wasser so zu schwächen, daß endlich doch eine völlige Zerlegung des Natrumsalpeters erfolgt. In der mit ⅓ Wasser verdünnten Schwefelsäure ist aber so viel Wasser enthalten, als das doppelt-schwefelsaure Natrum zum Krystallisiren bedarf, d. h. 3 Atome; dadurch wird die gegenseitige Reaktion befördert und das Gemisch gehörig flüssig erhalten, und dieß ist der Grund, warum der Natrumsalpeter mit einer so weit verdünnten Säure leichter zu destilliren ist.

Die Versuche, welche Reinsch (B. Repert. n. R. B. 8. S. 289) über die Einwirkung der Salpetersäure auf schwefelsaure Salze angestellt hat, aus welchen sich ergibt, daß durch eine große Menge Salpetersäure ein Theil des schwefelsauren Kali in salpetersaures Kali umgewandelt wird, so wie daß aus einer Auflösung von 4 Theilen Salpeter in verdünnter Schwefelsäure ein Theil des erstern unverändert herauskrystallisirt, finden ihre Erklärung in der von Berthollet aufgestellten Verwandtschaftslehre (s. d. Recherches sur les lois de l'affinité und Essai de Statique chimique, Pa-

ris 1803), aus welcher ich hier nur folgendes anführen will: Wenn ein Stoff b vermöge der näheren Verwandtschaft stärker, als ein anderer c, auf einen Stoff A wirkt, so hängt dies nicht allein davon ab, um wie viel größer die Anziehung des b zu A ist, als die Anziehung des c zu A, also von dem Verhältnisse der Wahlanziehung an sich selbst, sondern auch von dem Verhältnisse der Masse der anziehenden Stoffe b und c. Diese Wirkungen zweier Stoffe verhalten sich bei gleichen Massen wie die Wahlanziehungen, und bei gleichen Wahlanziehungen wie die Massen; sie verhalten sich folglich wie die Produkte der Wahlanziehungen in die Massen. Das Produkt der Wahlanziehung eines Stoffs (nämlich zu einem andern Stoff) in seine Masse heißt nach Berthollet die chemische Masse, nach Hildebrandt vielleicht besser (in Vergleichung mit dem statischen Momente) das chemische Moment. — Wenn auf einen Stoff A zwei andere Stoffe S und s, deren Massen M und m sind, einwirken, so vertheilt sich der Stoff A nothwendig unter beide im Verhältniß der chemischen Momente MS und ms. Wir finden daher, daß, wenn auf ein Gemisch Ac ein Stoff wirkt, welcher A näher verwandt ist, als c, A nicht ganz, sondern nur zum Theil, nach dem besagten Verhältnisse zu b übergeht. Wenn daher auf Kali nitricum (Ac) Schwefelsäure (b) wirkt, so daß die Schwefelsäure soviel oder etwas mehr, als die Salpetersäure beträgt, so geht der größte Theil des Kalis an die Schwefelsäure; aber ein Theil des Kalis bleibt mit der Salpetersäure verbunden. Wenn in solchen Fällen der Stoff A fast ganz oder gar ganz zu dem Stoffe b übergeht, so liegt der Grund davon entweder darin, daß das chemische Moment desselben bei weitem größer ist, als das des Stoffes c; oder in Kräften z. B. Cohäsion, Elastizität, welche zugleich mit der Wahlanziehung wirken.

Acidum nitrosum. (1. Bd. S. 150.)

Gegen die allgemein angenommene Meinung, daß die salpetrige Säure beim Zusammenbringen mit vielem Wasser gänzlich in Salpetersäure und Stickstofforyd zerfalle, sprechen die von Schönbein (s. Pogg. Ann. 40. S. 382) bekannt gemachten Versuche, nach denen diese Zersetzung nur dann erst vollständig erfolgt, wenn erhöhte Temperatur mit einwirkt. Eine bloße Auflösung des Stickorydgases kann man bei der geringen Löslichkeit dieses Gases in Wasser und in Salpetersäure nicht annehmen, sondern es scheint, daß eine noch unbekannte Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure von solcher Innigkeit existire, daß Wasser von gewöhnlicher Temperatur solche nicht zu zersetzen vermöge. Als man 1 Volum salpetrige Säure mit 10 Raumtheilen Wasser vermischte und, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, das nun farblose Gemisch in einer Retorte erhitzte, so erschienen wiederum Gasblasen und zwar um so mehr, je mehr man die Hitze verstärkte, und erst nach einstündigem Sieden der Flüssigkeit hörte die Gasentwicklung völlig auf. Die erhaltene Luft verhielt sich wie Stickstofforydgas. Wurde das Gemisch in sehr lebhaftes Sieden gebracht, so erschien über demselben ein gelblich ge-

färbter Dunst, während beim mäßigen Kochen der Apparat vollkommen farblos blieb. Läßt man in Salpetersäure von 1,4 tropfenweise so lange salpetrige Säure fallen, bis das Gemisch eine stark grüne Farbe angenommen hat, wobei sich kein Gas entwickelt, und setzt man dann zu diesem Gemisch nach und nach einige Raumtheile gewöhnlicher Salpetersäure zu, so läßt sich eine solche Flüssigkeit mit jeder beliebigen Menge von Wasser vermischen, ohne daß sich auch nur eine Spur von Salpetergas entwickelt. Selbst wenn die salpetrige Säure in heißes Wasser getröpfelt wird, erfolgt keine vollständige Zersetzung derselben. — Bringt man Kupfer-, Messing-, Eisen- oder selbst Silberdrath in ein wässeriges Gemisch, das zu einem Zehntel aus salpetriger Säure besteht, so findet eine sehr heftige Gasentwicklung statt, während die genannten Metalle aus einer mit der zehnfachen Raummenge Wasser verdünnten gewöhnlichen Salpetersäure nur eine verhältnißmäßig unbedeutende Menge von Salpetergas entwickelten.

Reagens auf Salpetersäure (zu 1. Bd. S. 149.)

Ein Gemisch von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure färbt sich mit Salpetergas rosenroth, oder, nach der Menge, selbst purpurfarben, und die Quantität von Salpetergas, wodurch sich jenes Gemische bemerkbar rosenroth färbt, ist so äußerst gering, daß es kein empfindlicheres Reagens für dieses Gas gibt. Will man nun die Gegenwart von Salpetersäure in einer Flüssigkeit entdecken, so nimmt man einige Grammen concentrirter Schwefelsäure, welche vollkommen frei von Salpetersäure seyn muß, tropft in diese die zu prüfende Flüssigkeit, von der man, im Fall sie sehr wenig Salpetersäure oder eins ihrer Salze enthält, bis zu $\frac{1}{4}$ vom Volum der Schwefelsäure zusetzen kann. Nachdem das Gemisch erkaltet ist, tropft man in dieselbe eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol, bis sich die Farbe ihrem Maximum genähert hat. Das Oxydulsalz reduzirt dabei zuerst die Salpetersäure zu Salpetergas, und verwandelt sich in Oxydsalz. Das Oxydulsalz, welches dann noch hinzukommt, bewirkt die Reaktion. Diese ist so erkennbar, daß 1 Theil Salpetersäure in 24000 Theilen Flüssigkeit noch eine deutliche Farbe gibt, und übertrifft daher die bis jetzt gekannten S. 150 1. B. erwähnten Reagentien für Salpetersäure. Dabei verdient es bemerkt zu werden, daß salpetrige Säure, so wie deren Salze, schon beim ersten hinzugefügten Tropfen des schwefelsauren Eisenoxyduls diese Reaktion hervorbringen.

Kali nitricum (1. B. S. 153).

Die wasserfreie Schwefelsäure verhält sich zum salpetersauren Kali ganz anders, als wie das Schwefelsäurehydrat. Dasselbe absorbirt nemlich die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure ohne Zersetzung und gibt damit eine

schmierige, später hart werdende weiße Masse. Wird dieselbe in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt, so füllt sich letzteres nach einigen Tagen mit salpetrigsauren Dämpfen; auch die frisch bereitete Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen. Schmilzt man, nach v. Randow, krystall. Salpeter und gießt die Masse, noch ehe aller Salpeter geschmolzen ist, in ein flaches Gefäß aus, so daß die Flüssigkeit wenigstens 2" hoch steht, so ist im Anfang die Oberfläche ziemlich eben; bald erscheinen Unebenheiten; endlich an einem Orte eine bedeutende Auftreibung, bis endlich die Kruste platzt und ein Strom flüssigen Salpeters hervorquillt. Die Erscheinung zeigt sich nur am krystall. Salpeter, sie fehlt, wenn der Salpeter vollständig geschmolzen war oder wenn derselbe früher schon einmal geschmolzen wurde; sie hängt also wahrscheinlich von Wasserdämpfen ab, die sich aus der in den Salpeterkrystallen eingeschlossenen Mutterlauge entwickeln. Schüttet man auf Salpeter, der sich in feurigem Fluß befindet, gepulverte Soda, so entsteht heftige Detonation. Entwässerte Soda zischt nur, desgleichen Salpeter und Soda, vorher gemengt und zusammen in einen glühenden Tiegel geworfen. Chlorcalcium (ungeschmolzenes) und Chlorstrontium, salpetersaures und phosphorsaures Natrum detoniren ebenfalls, wenn sie auf schmelzenden Salpeter geworfen werden. Schwefelsaures Ammoniak, kohlensaures Kali, Ätzkali, kohlensaures Natrum, schwefelsaure Thonerde, entwässertes Chlormagnesium, Chlorcalcium und Chlorzink zischen nur, letztere drei unter Entweichung von Wasserdämpfen und salpetriger Säure. Wirft man die detonirenden Salze auf ein anderes feurig fließendes Salz als Salpeter, so zeigt sich die Erscheinung nicht, nur Chlorcalcium (krystall.), auf fließendes Glaubersalz geworfen, detonirt.

Reinigung des Salpeters (zu S. 157 1. B.)

Da bei der gestörten Krystallisation des Salpeters in den Mutterlaugen eine große Menge Salpeter mit dem ganzen Salzsäuregehalt des in Arbeit genommenen Salpeters zurückbleibt, so hat Grote (Archiv d. Pharm. 15. B. S. 192) folgendes Verfahren zur Darstellung eines reinen Salpeters empfohlen: Gepulverter, auf die gewöhnliche Weise durch Krystallisation gereinigter Salpeter wird mit reiner Salpetersäure (auf 1 Pfund Salpeter etwa 1 Unze Säure) und so viel destill. Wasser, daß das Pulver zusammenballt, vermischt und die erhaltene Masse in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit einem Glasspatel über Kohlenfeuer zur Trockne gebracht. Der Salpeter ist in der Regel jetzt von Salzsäure vollkommen frei; sollte er ja noch eine Spur enthalten, so muß man die Operation mit wenig Salpetersäure wiederholen. Jedenfalls muß die Masse völlig trocken seyn, da sie, so lange sie noch feucht ist, immer Salzsäure enthält. Man löst sie jetzt in kochendem Wasser und läßt das Salz krystallisiren. Sollte der in Arbeit genommene Salpeter auch schwefelsäurehaltig seyn — was übrigens bei gut gereinigtem Salpeter des Handels nicht häufig der Fall ist — so ist der heißen Auflösung eine entsprechende Menge Barytsalpeterlösung zuzusetzen,

und das etwa überschüssig zugesetzte durch reines kohlensaures Kali zu fällen. Ist der größte Theil des Salpeters krystallisirt, so raucht man die letzte, gewöhnlich gelb gefärbte Mutterlauge zur Trockne ab und benutzt den jetzt erhaltenen unreinen Salpeter durchs Verpuffen mit Weinstein auf kohlensaures Kali.

Unter besondern Umständen kann der Salpeter, wie Frankenheim (Pogg. Ann. XL. S. 447) gezeigt hat, auch in rhomboedrischen Krystallen, ähnlich dem Natrumsalpeter, erhalten werden. Obwohl der gewöhnliche, in prismatischen Krystallen dargestellte Salpeter mit dem in Rhomboedern krystallisirten gleiche Zusammensetzung hat, so unterscheiden sich beide Arten aber doch von einander nicht nur durch ihre Form, sondern auch durch ihre Auflöslichkeit in Wasser und wahrscheinlich auch noch in andern Punkten. Wegen des bedeutend niedrigen Preises des Natrumsalpeters kann derselbe wohl zur Verfälschung des Kalisalpeters verwendet werden. Diese Verunreinigung des Salpeters wird dadurch erkannt, daß, wegen der hygroskopischen Eigenschaft des Natrumsalpeters, die vorzüglich dann stark hervortritt, wenn er gesperrten Wasserdämpfen ausgesetzt wird, ein damit vermengter Kalisalpeter ebenfalls die hygroskopische Kraft erhält, und zwar ganz im Verhältnisse der quantitativen Beimengung des Natrumsalpeters, während Kalisalpeter im reinsten Zustande gar nicht hygroskopisch ist. Als völlig reiner Kalisalpeter, völlig reiner Natrumsalpeter und völlig reiner Kalisalpeter, mit mehr oder weniger Natrumsalpeter gemengt, bis auf 80° R. erwärmt und darauf auf Schalen in Feuchtigkeits-Bottiche aufgestellt, und in denselben während 14 Tagen bei einer im Mittel 14° R. betragenden Temperatur unberührt stehen blieben, so fand sich beim Eröffnen der Bottiche der Natrumsalpeter mit einer etwa ⅛'' hohen Schicht dickflüssiger Salpeterlauge bedeckt, sämmtliche Vermengungen aus Kali- und Natrumsalpeter aber hatten, ganz entsprechend dem mehr oder mindern Beisatz an Natrumsalpeter, unverkennbar ein mehr oder minder nasses Aussehen angenommen, nur der Kalisalpeter war wie früher blendend weiß und es zeigte sich, daß er durchaus kein Wasser aufgenommen, sondern genau dasselbe Gewicht wie vor dem Versuch hatte. Bei einem andern Versuch, wo ebenfalls völlig reiner Kalisalpeter und eine ½ Procent salpetersaures Natrum enthaltende Vermengung in den Feuchtigkeitsbottich gebracht wurden, wo aber während der vorbemerkten Zeit der Temperaturwechsel 17° Grad R. betrug, zeigte sich zwar auch der reine Kalisalpeter feucht, aber das, was er an Feuchtigkeit aufgenommen hatte, war im Verhältniß zu dem durch ½ PC. salpetersaures Natrum verunreinigten Salpeter so gering, daß die Feuchtigkeit des reinen Kalisalpeters sicher nur als der, durch Erkältung des Dunstes im Bottiche bewirkte Niederschlag betrachtet werden konnte. Denn der Unterschied der durch Feuchtigkeit bewirkten Gewichtszunahme beider Sorten betrug das Achtfache, und es hatte mithin der ½ PC. salpetersaures Natrum enthaltende Salpeter diesesmal beinahe so viel Feuchtigkeit angesaugt, als beim ersten Versuche der, sechsmal so viel oder 3 PC. salpetersaures Natrum enthaltende Salpeter.

Der Salpeter kann, in zu großen Gaben genommen, ein furchtbares Gift werden. Wird derselbe unvermischt mit organischen Substanzen zur Untersuchung vorgelegt, so ist derselbe an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen. Überhaupt lassen sich die salpetersauren Salze durch das oben angegebene Reagens auf Salpetersäure leicht in Mischungen mit andern Salzen erkennen, man braucht nämlich nur die concentrirte Auflösung eines solchen Salzes mit ihrem 10—12fachen Volumen reiner destillirter Schwefelsäure zu versetzen, und sodann eine gesättigte Eisenvitriollösung nach und nach zuzusetzen, wo die Mischung eine rosenrothe, violette, purpurrothe bis schwarzbraune Farbe annehmen wird, je nachdem die Menge der durch die Schwefelsäure erzeugten salpetrigen Säure im Verhältniß zum Eisenvitriol zunimmt und das Salpetergas vom überschüssigen Eisenvitriol absorbirt wird. Wenn aber organische, nicht flüchtige Stoffe dem zu untersuchenden Salze beigemengt sind, so läßt sich zwar noch die Salpetersäure, aber nicht so deutlich das Kali nachweisen. Die Auflösung wird zur Trockne abgeraucht und die trockne Masse auf glühende Kohlen gestreut, wo das Verpuffen ein salpetersaures Salz anzeigt. Verpufft man die getrockneten Stoffe nach und nach in einem rothglühenden Tiegel, so kann man aus dem Residuum das gebildete kohlens. Kali ausziehen.

Baryta nitrica. (1. Bd. S. 161.)

Der Barytsalpeter wird in neuerer Zeit in bedeutender Menge in der Lustfeuerwerkerei gebraucht. Man kann denselben nach Mohr (Ann. d. Ph. B. 25. S. 290) unmittelbar durch Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst salpeters. Natrums darstellen. Man setzt der heißfiltrirten Schwefelbaryumlösung eine concentrirte Lösung von Natrumsalpeter zu, verstopft die Flasche, worin sich die Mischung befindet und läßt sie langsam erkalten. Es setzen sich schnell körnige Krystalle auf dem Boden der Flasche ab, die von der überstehenden Flüssigkeit mit Leichtigkeit zu trennen sind. Zum technischen Gebrauch sind sie, nach vorherigem Abspühlen mit kaltem Wasser, hinreichend rein, sind sie aber zum chemischen Gebrauch bestimmt, so ist ein nochmaliges Umkrystallisiren derselben erforderlich. Zur Zersetzung des aus 11½ Schwerspath erhaltenen Schwefelbaryums gehören 8½ salpetersaures Natrum. Zweckmäßig ist es, die Zersetzung in einer Flasche vorzunehmen, wo man Beimengung von kohlensaurer Baryterde und Bildung von unterschwefligen Salzen vermeidet. Der Ätzbaryt zersetzt ebenfalls den Natrumsalpeter, deshalb kann auch die gelbe Flüssigkeit von Schwefelbaryum, welche Ätzbaryt und eine höhere Schweflungsstufe, woher die gelbe Farbe, enthält, mit Vortheil benutzt werden. Eben so gut läßt sich auch Kalisalpeter anwenden, der Natrumsalpeter ist aber wohlfeiler und leichter löslich. — Duflos zerlegt die aus der Zersetzung von Schwerspath und Chlorcalcium erhaltene Flüssigkeit (s. 1. B. S. 542) durch Natrumsalpeter. Mischt man 2 in der Kälte gesättigte Lösungen von Chlor, Baryum und salpetersaurem Natrum mit einander, so wird

eine bedeutende Menge von Barytsalpeter sogleich gefällt. Der Niederschlag nimmt fast ½ des Volums ein. Durch Abspühlen und Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Werden die Lösungen heiß zusammengezogen, so entsteht der Niederschlag etwas später und in größern Krystallen. Reibt man 4 Theile Natrumsalpeter und 3½ Theile Chlorbaryum trocken zusammen, so wird die Masse feucht, indem das Krystallwasser des Chlorbaryums durch die Entstehung zweier wasserleerer Salze frei wird. Setzt man Wasser hinzu, so kann man das Kochsalz leicht auswaschen.

Argentum nitricum (1. B. S. 164).

Der Höllenstein wird nach Wittstein besonders durch 2 Ursachen grau: Kupfergehalt des Silbers und in die Auflösung gekommene organische Stoffe. Man wende daher reines Silber und reine Salpetersäure an, bedecke die Abdampfschale nicht mit Papier, sondern wähle zum Abdampfen einen von Staub freien Ort. Das Salz schmelze man dann in kleinen Portionen in einer mit Handhabe versehenen Porcellanschale über der Spiritslampe und gieße es in eine trockne und blanke Form von Eisen — deren vorheriges Ausstreichen mit Öl ganz unnütz und unzweckmäßig und sogar selbst ein Grund zum Grauwerden des Höllensteins ist.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd wird nach einer Beobachtung von Artus im Sonnenlichte nicht geschwärzt, während dieß noch mit geschmolzenem salpeters. Silber sehr bald geschieht. Artus findet die Ursache in einem Wassergehalte des krystallisirten Salzes von 5 PC., den er in einem Versuche gefunden haben will.

Bismuthum nitricum (1. B. S 166).

Reinsch (B. R. 14. S. 200) ist der Meinung, daß das Magister. Bismuth. sehr oft mit Arsenik und Antimon verunreinigt seyn dürfte, da beide Metalle das Wismuth stets begleiten. Wird das Wismuth in Salpetersäure aufgelöst, so werden diese beiden Metalle mit oxydirt, da nun aber die Neigung der Metalle, kleine Antheile anderer fest zurückzuhalten, sehr groß ist, ferner die arsenige und antimonige Säure mit den Oxyden schwerlösliche Verbindungen eingeht, so können diese Metalle durch die Fällung der Wismuthsolution mittelst Wasser nicht getrennt werden, sondern bleiben zum Theil mit dem Präcipitat verbunden. Um ein chemisch reines Magister. Bismuth. darzustellen, löse man das Wismuth wie gewöhnlich in Salpetersäure auf, verdünne die Lösung und fälle diese mittelst kohlensaurem Kali in geringem Überschuß; dadurch wird das Wismuth gefällt, während arsenige und antimonige Säure in Auflösung bleiben. Den Präcipitat süße man gehörig aus, bis im Ablaugwasser keine metallischen Spuren mehr gefunden werden; löse ihn hierauf in reiner Salpetersäure auf und präcipitire die Auflösung mittelst destillirten Wassers wie gewöhnlich.

Hydrargyrum nitricum. (1. B. S. 169.)

Das drittelbasische salpetersaure Quecksilberoxydul, welches als Arzneimittel dem neutralen Quecksilbersalpeter zuweilen vorgezogen wird, läßt sich am besten auf die Weise darstellen, daß man 2 Pfund Quecksilber in einem sehr weiten Kolben mit glattem Boden mit 2 Pfund Salpetersäure übergießt, und den Kolben, zur Verhinderung einer zu großen Temperaturerhöhung, auf ein dickes Metallblech stellt. Nach 24 Stunden finden sich an der Wandung des Kolbens große Krystalle angesetzt mit einer kleinen Menge Mutterlauge. Um letztere, die immer etwas Quecksilberoxydsalz enthält, zu entfernen, bringt man die Krystalle auf einen Glastrichter und wäscht sie mit einem dünnen Strahl verdünnter Salpetersäure nach.

Da es sich aber öfters ereignet, daß anstatt der Krystalle eine unförmige krystallinische Masse entsteht, so löse man solche in der möglichst kleinen Menge Wasser auf, das zuvor mit etwas Salpetersäure angesäuert wurde, um die Bildung des salpetrigen Turpeths zu verhindern, gieße die Auflösung in eine sehr weite Schale und setze sie in eine gehörig erwärmte Trockenkammer zum Verdunsten hin. Nach einigen Tagen findet man den Boden der Schale mit den schönsten Krystallen bedeckt, die man auf andere Weise nur zufällig erhalten würde.

Acidum phosphoricum (1. B. S. 182).

Zur Bereitung der verdünnten Phosphorsäure von 1,140 spec. Gew. empfiehlt Leabe (s. B. Repert. n. R. B. 5. S. 249) folgende Bereitungsmethode, die sich sowohl durch Wohlfeilheit als Schnelligkeit auszeichnet:

In einer kleinen Porcellanschale, welche in einer größern Schale steht, und worüber eine große Glasglocke paßt, zünde man ein Phosphorstängelchen mit einem brennenden Hölzchen an und stürze sogleich die Glocke, welche etwa 1½ Fuß Höhe und ½ Fuß Durchmesser haben kann, darüber. Sobald die Verbrennung aufhört, hebt man die Glocke etwas von der Porcellanschale weg, um einen Strom Luft einzulassen, worauf der Phosphor wieder zu brennen anfängt; dieß wird so lange wiederholt, bis der Phosphor so weit oxydirt ist, daß er sich bei freiem Luftzutritt nicht mehr entzündet. Alsdann bringt man in die Schale eine neue Portion Phosphor, zündet ihn wieder an u. s. f., bis eine hinreichende Menge desselben oxydirt ist. Ein großer Theil der erzeugten Phosphorsäure findet sich in der Glocke als wasserfreie Phosphorsäure zu einer weißen wolligen Masse sublimirt; eine andere Portion ist nun zur phosphorigen Säure und zu rothem Phosphororyd verbrannt. Die Glocke spühlt man mit destillirtem Wasser aus, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt findet, bringt diese Auflösung mit der in der Schale zurückgebliebenen Masse zusammen in die größere Abrauchschale, setzt etwas weniges Salpetersäure zu, so daß diese etwa eben so viel, wie das Gewicht des verbrannten Phosphors beträgt, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, wobei das rothe Phosphororyd verschwindet und die Flüssigkeit sich klärt.

Hat man sich durch die im 1. B. S. 189 angezeigte Probe von der Abwesenheit der phosphorigen Säure in der Flüssigkeit überzeugt, so hat man jetzt nur noch die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, welches auf die ebenfalls am angezeigten Ort angegebene Weise oder nach Leabe auch so geschehen kann, daß man die Flüssigkeit mit gestoßener, frisch geglühter Holzkohle, welche kaffeelöffelweise nach und nach zuzusetzen ist, so lange erhitzt, als man rothe Dämpfe von sich entwickelnder salpetriger Säure wahrnimmt. Hat man sich hierauf auch auf die ebenfalls dort angezeigte Weise von der Abwesenheit der Salpetersäure überzeugt, so bringt man das Ganze in ein passendes Glas, läßt die Kohle sich absetzen und filtrirt nach einiger Zeit die Phosphorsäure durch weißes, durch Salzsäure ꝛc. gereinigtes Fließpapier und bringt die Säure, im Fall sie schwerer seyn sollte, durch Verdünnung mit Wasser auf das vorgeschriebene spezifische Gewicht. Von einer Unze Phosphor erhält man gewöhnlich 10 Unzen Phosphorsäure von 1,140 spec. Gewicht. Bei dieser Bereitungsweise der Phosphorsäure steht nur zu befürchten, daß sie durch die Kohle mit etwas Kali- und Kalksalz verunreinigt werden dürfte. Übrigens ist noch zu bemerken, daß man bei Bereitung der Phosphorsäure silberne Gefäße vermeiden muß, indem selbst das gewöhnliche, nicht chemisch reine Platin von der kochenden oder gar schmelzenden Phosphorsäure etwas angegriffen wird. — Um sich schnell eine reine und farblose Phosphorsäure aus der trocknen Säure des Handels zu verschaffen, löse man 1 Theil derselben nach Bucholz in 4 Theilen Alkohol von 80° Richter auf und setze so lange Elix. acid. Hall. zu, bis der Rückstand blos aus schwefels. Kalk mit etwas phosphors. Kalk besteht, welcher Punkt bei einiger Übung nicht schwer zu erkennen ist. Die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit concentrirt man dann.

Es ist bereits im 1. B. S. 188 des Unterschieds, welcher zwischen der gewöhnlichen wässerigen Phosphorsäure und der geglühten oder der durchs Verbrennen des Phosphor erzeugten und nachher in Wasser aufgelösten Säure statt findet, gedacht worden. Graham (s. Berzel. Jahresb. 1814. S. 111) hat zu zeigen gesucht, daß es nicht weniger, als drei verschiedene Varietäten von Phosphorsäure gibt, daß aber ihr Unterschied, sowohl im freien, als gebundenen Zustande, nicht in einer Verschiedenheit der Säure selbst, sondern blos in einem verschiedenen Wassergehalte dieser Säure und verschiedenen Basisgehalte ihrer Salze begründet ist. Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure (Paraphosphorsäure) sind also einunddieselbe Säure, nur mit verschiedener Menge Basis verbunden. Im freien Zustande ist diese Basis das Wasser, in den Salzen Wasser und andere Basis zugleich, oder andere Basis allein. Die gewöhnliche, nicht geglühte Phosphorsäure ist eine Verbindung von 1 At. Säure und 3 Atomen Wasser, die Pyrophosphorsäure eine Verbindung von 1 At. Säure und 2 Atomen Wasser; die Metaphosphorsäure, glasige Phosphorsäure endlich ist eine dritte Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser, der nur allein das Vermögen

zukommt, Eiweiß zu fällen. Die Pyrophosphorsäure, so wie die Metaphosphorsäure können recht wohl einige Zeit in mehr als 3 Atomen Wasser aufgelöst bleiben, ohne deshalb die Reaktion der gewöhnlichen Phosphorsäure zu zeigen, weil sie gleichsam mit Wasser schon innig verbunden sind. Erst nach längerer Zeit, oder noch schneller durchs Erhitzen, nehmen sie dann noch mehr Wasser chemisch auf und gehen in gewöhnliche Phosphorsäure über. — Rechnet man also die Atome Wasser und Oxyd, welche von diesen respectiven Säuren gebunden zu werden vermögen, zusammen als Basis, so liegt der Unterschied ihrer Salze darinnen: daß in den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure 3 Atome Basis, in denen der Pyrophosphorsäure 2 Atome Basis, und in denen der Metaphosphorsäure 1 Atom Basis gegen 1 Atom wasserfreier Phosphorsäure vorhanden sind; oder daß der Sauerstoffgehalt der Säure sich zur Summe des Sauerstoffs von Oxyd und Wasser verhält, wie 5:3; 5:2; 5:1.

Hinsichtlich der Bildung der verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure und ihrer Salze ist Folgendes zu erwähnen:

Die gewöhnliche Phosphorsäure entsteht, wie schon erwähnt, aus den andern Hydraten, wenn man denselben mehr Wasser gibt, indem dann nach und nach noch ein Antheil dieses Wassers chemisch gebunden wird; desgleichen entsteht sie, wenn man die andern Hydrate oder die damit gebildeten Salze mit 3 Atomen einer fixen Basis gegen 1 At. wasserleerer Säure schmilzt. Aus einer Lösung erhält man die gewöhnliche Säure rein und krystallisirt durch eine Erhitzung auf 300° F. und Stehenlassen der syrupsdicken Flüssigkeit neben Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe.

Die Pyrophosphorsäure ist in dem geschmolzenen phosphorsauren Natrum enthalten, und entsteht überhaupt, wenn diejenigen phosphorsauren Salze, die neben 2 Atomen Oxyd, 1 Atom Wasser als Basis enthalten, geglüht werden, weil bei dieser Temperatur das Wasser als schwache Basis ausgetrieben wird. Frey erhält man sie durch Ausscheidung aus ihren Salzen oder schwaches Glühen der gewöhnlichen Phosphorsäure, wo sie aber schwer ohne Beimengung noch vorhandener Phosphorsäure oder schon gebildeter Metaphosphorsäure zu erhalten ist.

Die Metaphosphorsäure bildet sich aus den übrigen Hydraten, wenn sie entweder für sich oder in Berührung mit nicht mehr als 1 Atom fixer Basis geglüht werden.

Überhaupt, wenn wir 1 Atom von irgend einer Modifikation der Phosphorsäure nehmen und sie z. B. mit Natrum schmelzen, so erhalten wir ein phosphorsaures, pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Salz, je nachdem wir 1, 2 oder 3 Atom Natrum anwenden. Trennt man die Säure von der Basis, so besitzt sie auch noch in wässeriger Auflösung einige Zeit die Kennzeichen ihrer Modifikation, indem sie im Augenblicke ihrer Trennung die Atomenmenge des Oxyds durch nicht mehr als eine gleiche Atomenmenge Wassers ersetzt.

Natrum phosphoricum. (1. B. S. 191.)

Wird zur Sättigung des Natrums eine mit Arsenik verunreinigte Phosphorsäure angewendet, so geht nach Wackenroder (Pharm. Centr. Bl. 1834. S. 502) alles vorhandene Arsen in das Natrumsalz über und bleibt demselben, vornemlich dem von den letzten Krystallisationen, beigemischt. Es kann daher ohne vorangegangene Reinigung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff kein arsenikfreies phosphorsaures Natrum daraus erzielt werden, obgleich es bisweilen gelingt, bei der ersten Krystallisation ein reines Salz abzuscheiden. In mehreren Apotheken fand sich ein arsenhaltiges phosphorsaures Natrum vor, und auch Otto untersuchte ein in einer Apotheke befindliches altes phosphorsaures Natrum, dessen Auflösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Schwefelarsen absetzte. Anthon (B. Rep. 9. S. 336) glaubt jedoch nicht, daß das officinelle phosphorsaure Natrum, wenn die zur Darstellung desselben verwendete Phosphors. aus den Knochen geschieden worden, Arsen enthalten könne; denn der Arsengehalt der Schwefelsäure, obgleich in der sauren Flüssigkeit bleibend, wird bei der Sättigung mit Natrum als arsenigsaure Kalkerde niedergeschlagen.

Das saure phosphorsaure Natrum (1. Bd. S. 192) kann nach Graham in 5 bestimmt verschiedenen Zuständen erhalten werden, die am oben angeführten Ort näher beschrieben worden sind.

Phosphorsaures Natrum-Ammoniak wird chlorfrei erhalten, wenn man 286,6 Theile kryst. kohlens. Natrum und 70 Th. kohlens. Ammoniak in 700 Th. kochendem Wasser auflöst, die Auflösung mit Phosphorsäure sättigt, filtrirt und bis zum Salzhäutchen verdampft.

Acidum succinicum. (1. B. S. 196).

Die Bernsteinsäure besteht aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Die aus der wässerigen Lösung krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser. Wird diese Säure langsam sublimirt, so verliert sie die Hälfte Wasser. Bei rascher Sublimation verliert sie eine größere Menge Wasser und geht, wenn sie öfter nach einander destillirt wird, in den wasserfreien Zustand über. Diese Umwandlung geschieht noch schneller und vollständiger durch Destillation der gewöhnlichen Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure. Die gewöhnliche Bernsteinsäure krystallisirt im reinen Zustande in weißen glänzenden Krystallen. Die sublimirte Säure mit ½ At. Wasser bildet sich, wenn, wie angegeben worden, die gewöhnliche Säure längere Zeit in einer Temperatur von 130—140° gelassen wird. Sie stellt vollkommen weiße, zarte, seidenglänzende Nadeln dar. Sie scheint in Wasser und in Alkohol weniger löslich zu seyn, als die aus ihrer Auflösung in Wasser krystallisirte Säure. Sie schmilzt bei 160°, sublimirt bei 140° und

siedet bei 242. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 145°, siedet bei 250° und zieht an der Luft das verlorne Wasser nur sehr langsam an. Sie ist in Wasser weniger löslich, in Alkohol und Äther aber stärker löslich, als die gewöhnliche Säure. Wird die sublimirte und die wasserfreie Säure in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der Lösung wieder gewöhnliche Säure. Die wässerige Auflösung der Bernsteinsäure erleidet keine Veränderung. Für sich erhitzt, sublimirt sie unter den angeführten Erscheinungen.

In einer käuflichen Bernsteinsäure hat Schwenke (Arch. d. Ph. VI. S. 78) einmal 15 PC. Kalk gefunden. Diese theils auf nassem Wege, theils durch Erhitzung sehr leicht aufzufindende, bis jetzt noch nicht erwähnte Verunreinigung kann allerdings zum großen Theil aus dem Bernstein selbst herrühren, da sich ein Theil des darin enthaltenen bernsteins. Kalks bei Gewinnung der Säure mit unzersetzt sublimirt; indessen scheint die angegebene Menge hierzu fast zu bedeutend. Es kann aber auch eine zur Reinigung der Säure angewendete sehr kalkhaltige Thierkohle dazu beitragen.

Die Verfälschung roher Bernsteinsäure mit Weinsteinsäure erkennt man nach Röttscher am besten auf folgende Art: Man neutralisirt die Bernsteinsäure mit Ammoniak, vermischt die Flüssigkeit mit gleichen Theilen Spir. sulphurico-aethereus und überläßt sie einige Zeit der Ruhe. Das weinsteinsaure Ammoniak scheidet sich in Nadeln aus. Oft zeigte eine beim Verbrennen nur wenig Kohle hinterlassende Säure auf diese Art eine bedeutende Verunreinigung.

Wird trockner neutraler bernsteinsaurer Kalk einer trocknen Destillation unterworfen, so werden als Produkte erhalten: Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure und ein braunes, empyreumatisch riechendes Öl, aus letzterem wird durch Destillation bei 120° eine sehr dünnflüssige Flüssigkeit gewonnen, die den Namen Succion erhalten hat. Es soll aus 21 At. Kohlenstoff, 32 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt seyn; seine Eigenschaften sind noch nicht bekannt. — Wird Ammoniakgas mit wasserfreier Bernsteinsäure zusammengebracht, so bildet sich Wasser und ein weißer, schmelzbarer, flüchtiger Körper, das Bisuccinat, welches aus 2 At. Stickstoff, 8 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff besteht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger löslich in Alkohol und Äther. Aus der alkoholigen Auflösung wird es in deutlichen Krystallen erhalten. Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von bernsteinsaurem Kali.

Acidum sulphuricum. (1. B. S. 201.)

Die gewöhnliche Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) wird auch dadurch in wasserleere Schwefelsäure verwandelt, wenn man sie im Überschuß mit Antimonoxyd mäßig erhitzt, wodurch alles Wasser und alle überschüssige Säure verjagt wird, und trocknes schwefelsaures Antimon zurückbleibt; erhitzt

man nun letzteres in einer Retorte zum Dunkelrothglühen, so geht fast alle Schwefelsäure desselben im wasserfreien Zustande über.

Die wasserfreie Schwefelsäure absorbirt die trocknen Gase von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, wenn sie damit über Quecksilber zusammengebracht werden und verwandelt sich damit in ein Liquidum, welches bei der Chlorwasserstoffsäure farblos, bei den beiden andern Säuren aber gefärbt ist, vermuthlich durch Oxydation einer geringen Menge von Wasserstoff, wodurch Brom und Jod in Freiheit gesetzt werden. Dagegen werden diese Gase von der wasserhaltigen, aber concentrirten Säure nicht absorbirt.

Eine sehr interessante Verbindung von schwefliger Säure mit wasserfreier Schwefelsäure hat Rose (Pogg. Ann. B. 39. S. 173) entdeckt, die wohl schwefelsaure schweflige Säure genannt werden kann, aus dem Grunde, weil die schweflige Säure darin die Stelle einer Basis vertritt und daraus durch alle Basen, selbst durch Wasser ausgetrieben werden kann. Sie wird durch Einleiten von schwefliger Säure, die vorher durch Chlorcalcium geleitet wurde, in ein bis auf 0° erkältetes Gefäß, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, erhalten; dabei schmilzt die letztere, und die Verbindung wird flüssig, und kann von der übrigbleibenden festen Schwefelsäure abgegossen werden. Gegen Wasser ist sie so empfindlich, daß, wenn sie in ein Gefäß gegossen wird, welches nicht durch starkes Erhitzen und Einleiten von trockner Luft getrocknet worden ist, wenn es auch sonst trocken zu seyn scheint, ein Aufbrausen von der sich entwickelnden schwefligen Säure bewirkt wird, sobald sie die Wände des Glases berührt. Die neue Verbindung absorbirt Ammoniakgas und nimmt eine gelbliche Farbe an. Daraus entsteht eine Verbindung von wasserfreiem schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak, welches von Wasser gelöst wird, und die Lösung gibt mit Reagentien die specifischen Reaktionen, welche diesen Salzen angehören, z. B. mit Silbersalpeter einen weißen Niederschlag, der allmählich gelb, braun und zuletzt schwarz wird, woraus man das schwefligsaure Salz erkennt; und mit Chlorstrontian einen geringen Niederschlag, der durch Kochen vermehrt wird, wodurch das schwefelsaure Salz sich auszeichnet. Die schwefelsaure schweflige Säure ist aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. schweflige Säure zusammengesetzt.

Englische Schwefelsäure. (zu Seite 202 1. B.)

Bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure durch's Verbrennen des Schwefels bildet sich, wenn sich in gewisser Höhe über dem Wasserstand irgend eine schräge Stelle in den Bleikammen findet, daselbst ein Absatz einer weißen Materie in geringer Menge. Dieselbe ist sehr sauer, zerfließt an der Luft, zu einer Flüssigkeit, welche reine Schwefelsäure ist, braust in Wasser heftig auf; es entweicht Salpetergas in Menge, und eine Lösung von Schwefelsäure bleibt zurück. Thomson fand diese Substanz zusammengesetzt aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Salpetersäure und 1 At. Wasser; sie enthält aber auch schwefelsaures Blei beigemengt.

Gewöhnlich enthalten die im Handel vorkommenden sogenannten englischen Schwefelsäuren (jedoch nicht immer) kleine Mengen Salpetersäure oder salpetrige Säure, die sich durch Destillation nicht abscheiden lassen, sondern, wie Barruel (Journ. d. Chim. med. 2de S. II. 180) gefunden hat, zurückbleiben und bei der Destillation mit der übrigen Schwefelsäure übergehen. Eine solche Säure ist daher nicht zur Bereitung der rectifizirten Schwefelsäure geschickt und besitzt die Fähigkeit, Platin anzugreifen. Nach Wackenroder kommt auch rauchendes Vitriolöl mit dieser Verunreinigung vor. Man erkennt die salpetrige Säure oder Salpetersäure in der Schwefelsäure sehr leicht durch das oben bei der Salpetersäure angegebene Reagens, wobei man am besten auf die Weise verfährt, daß man eine halbe bis ganze Drachme der zu prüfenden Schwefelsäure in ein Probierglas gießt und dann die concentrirte Eisenvitriollösung tropfenweise so zusetzt, daß sie eine Schicht auf derselben bildet, welche etwa ¼ ihres Volumens ausmacht. Ist salpetrige Säure zugegen, so entsteht sogleich oder nach gelinder Bewegung des Glases eine mehr oder weniger starke rothe Zone, die sich lange unverändert erhält, auch mehrmals durch neue Bewegung wieder hervorgerufen werden kann.

Auch die rauchende Schwefelsäure kann man auf gleiche Weise prüfen; man muß aber anfangs die Tropfen einer weniger concentrirten Vitriollösung nur einzeln hinzusetzen. — Um die Schwefelsäure von Salpetersäure oder salpetriger Säure (die nach Wackenroder nur allein in der Schwefels. vorkommt) zu befreien, schlägt Barruel vor, sie mit Schwefel zu kochen. Am leichtesten wird die salpetrige Säure aber (nach Wackenroder) dadurch zerstört, daß man die damit verunreinigte Schwefelsäure mit kleinen Mengen Zucker kocht. Die anfangs sich schwärzende Flüssigkeit entfärbt sich bei fortgesetztem Erwärmen bis zum schwach Weingelben. Durch Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure befördert man die Zersetzung. Bei der Rectifikation ist dann aber das Destillat erst von da an, wo die Säure wieder entfärbt erscheint, und keine schweflige Säure mehr übergeht, als reine Säure zu betrachten.

Die anderweitigen Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure sind im 1. B. S. 205 erwähnt worden. Das schwefelsaure Bleioxyd, welches sich in concentrirter Schwefelsäure vollkommen und in ziemlicher Menge auflöst, ist deshalb von keinem großen Nachtheil für die Anwendung der englischen Schwefelsäure, weil dieses Salz weder bei der Destillation der Schwefelsäure mit überdestillirt, noch die mit der Schwefelsäure entwickelten Säuren, wie Salz- und Salpetersäure, verunreinigt, noch in Auflösung bleibt, sobald die Säure mit Wasser hinreichend verdünnt wird. Gleichwie das schwefelsaure Bleioxyd aus seiner Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure, aber nicht in Phosphorsäure, durch eine hinlänglich große Menge von Schwefelsäure vollständig gefällt wird, so geschieht dieses auch, wenn die Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser vermischt wird, wenn also dieselben Umstände, wie bei den andern beiden Auflösungen, eintreten. Man darf

daher nur die verdünnte Säure sich klären lassen, ehe man sie zu Fällungen benützt, um die Verunreinigung der Niederschläge mit Blei zu verhüten.

Das jetzt so häufige Vorkommen des Arseniks in der Schwefelsäure ist ein großes Hinderniß, dieselbe zu Fällungen und zu andern Arbeiten zu benutzen. Der Arsenik ist in der Schwefelsäure nach Wackenroder (Pharm. Centrbl. 1834. S. 499) theils als arsenige Säure, theils auch bis zu einem gewissen Grade als Arsenicksäure vorhanden. Durch Destillation ist die Säure nicht von dem Arsenik zu trennen, da die arsenige Säure flüchtig genug ist, um in dem Dampf von Schwefelsäure abzudampfen. In einer destillirten Schwefelsäure, die Wackenroder untersuchte, fand sich daher auch Arsenik vor (1 Pfund derselben gab einen Gran Schwefelarsenik). Die Menge des Arseniks der im Handel vorkommenden Sorten von englischer Schwefelsäure ist indessen sehr verschieden und hängt davon ab, ob der zur Fabrikation der Säure verwendete Schwefel mehr oder weniger arsenikhaltig ist. Dieser Arsenikgehalt der Schwefelsäure geht aus derselben in andere Präparate über, daher man eine solche arsenikhaltige Schwefelsäure vor ihrer Anwendung auf die S. 211 1. B. angegebene Weise von Arsenik befreien muß.

Vogel (Journ. f. prakt. Ch. IV. 233) hat mehrere Arten von Schwefelsäure auf ihren Arsenikgehalt untersucht und folgende Resultate erhalten: Schwefelsäure, welche durch trockne Destillation des Eisenvitriols gewonnen wird, ist frei von Arsenik; die durch Verbrennen des Schwefels bereitete enthält aber veränderliche Mengen arsenige Säure und gibt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, einen weißen und einen gelben Niederschlag, von welchen der letzte, welcher unterarseniges Sulfid ist, von kaustischem Arsenik aufgelöst wird, mit Zurücklassung des ersten, welcher Schwefel ist. Wird die Säure vor der Behandlung mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird kein Schwefel, sondern nur Schwefelarsenik gefällt. Weniger verdünnte Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt, und zwar um so mehr, je weniger sie verdünnt ist. Nach Vogel ist das Arsenik in der Schwefelsäure immer als arsenige Säure enthalten und nicht als Arsenicksäure. Wurde von 1 Pfund arsenikhaltiger Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Pfund abdestillirt, so war das Destillat frei von Arsenik, was mit Wackenroders oben angeführten Angabe im Widerspruch steht. Der hierbei in der Retorte gebliebene Rückstand enthielt dagegen den ganzen Antheil an Arsenik. Einige Sorten rauchender Schwefelsäure werden nach der Destillation und Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; aber das Gefällte ist reiner Schwefel und kommt von einer kleinen Portion schwefliger Säure her. Concentrirte Schwefelsäure kann beim Kochen $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts arseniger Säure auflösen.

Bei Darstellung des Acid. sulphur. rectificat., wozu man sich der Sicherheit wegen stets der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure zu bedienen hat, vermeidet man die Beschwerden, welche durch die anfangs übergehende wasserfreie Säure veranlaßt werden, am besten dadurch, daß man anfangs

etwas Schwefelpulver in die Vorlage gibt, wovon die flüchtige wasserleere Säure absorbirt wird.

Ueber Ermittlung der Schwefelsäure in gerichtlich-medizinischen Fällen.

Die Ermittlung der Schwefelsäure bei einer damit geschehenen Vergiftung ist sehr schwierig, da mehrere Umstände die Nachweisung der Schwefelsäure höchst unsicher machen, besonders wenn die Texturveränderung nicht vorhanden war, oder nicht beobachtet worden ist, oder wenn sie überhaupt in Zweifel läßt. In dem Magen ist stets freie Salzsäure und Milchsäure enthalten, die eine saure Reaktion geben, und die Fällung des schwefelsauren Baryts kann auch entstehen, wenn das Individuum ein schwefelsaures Mittelsalz als Abführmittel zu sich genommen hatte. Simon (Pogg. Annal. B. 40) hat 2 Methoden beschrieben, die man bei dergleichen Untersuchungen zu befolgen hat. Ist mehr Schwefelsäure vorhanden, als gerade hinreicht, die feuerbeständigen Basen zugegenseyender Salze vollkommen zu sättigen, so hat die Darstellung freier Schwefelsäure keine Schwierigkeit. Es werden nemlich die zu untersuchenden Substanzen auf ein Kolatorium gebracht, und der darauf verbleibende Rückstand so lange mit Wasser ausgesüßt, als die durchlaufende Flüssigkeit noch sauer reagirt. Letztere sucht man durch ein anhaltendes Digeriren und Erhitzen mit Salpetersäure zum Filtriren geneigt zu machen, nimmt von dem erhaltenen Filtrat etwa das Viertel oder die Hälfte, dampft es ein, trocknet es und glüht den Rückstand anhaltend in einem Porcellantiegel. Sollte die Kohle nicht vollkommen zu zerstören seyn, so zieht man den Rückstand so lange mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser aus, als noch etwas aufgenommen wird, und fällt die Schwefelsäure darin durch Barytauflösung, sammelt den schwefelsauren Baryt, glüht ihn und bestimmt sein Gewicht. Aus diesem schwefelsauren Baryt berechnet man nun die Menge Schwefelsäure, welche, als an feuerbeständige Basen gebunden zu betrachten, in der ganzen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegen ist. Hierauf fällt man in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryt, sammelt, glüht und wägt den schwefelsauren Baryt, berechnet daraus die Quantität Schwefelsäure, welche überhaupt in der ganzen Flüssigkeit zugegen war und vergleicht die durch den ersten Versuch erhaltene Menge Schwefelsäure mit der durch den zweiten Versuch erhaltenen; was diese mehr Schwefelsäure angibt, ist bestimmt als freie Schwefelsäure zu betrachten. Um die Richtigkeit der Methode außer Zweifel zu stellen, wurde durch Versuche bewiesen, daß die schwefelsauren Salze des Kali, Natrum oder der Bittererde, wenn sie mit solchen organischen Substanzen, wie sie sich im Magen vorfinden, eingeäschert werden, sich nicht in Schwefelmetalle verwandeln, und daß eben diese schwefelsauren Salze von Ammoniaksalzen, wie Salmiak, nicht zersetzt werden, und daß kein schwefelsaures Ammoniak entweicht.

Ist die Schwefelsäure aber noch bei Lebzeiten des Vergifteten durch ein bindendes Antidot vollkommen neutralisirt worden, oder waren die in den zu untersuchenden Substanzen anwesenden feuerbeständigen Alkalien hinreichend, die Schwefelsäure zu sättigen, so ist von Simon eine andere Untersuchungsmethode angegeben worden, die sich darauf gründet, daß die schwefelsauren Salze in starkem Alkohol unauflöslich sind.

Um diese 2te Methode verständlich beschreiben zu können, ist es nöthig, die in dieser Beziehung von Simon angestellten Versuche mit anzuführen.

Eine Mischung organischer Stoffe, wie sie sich im Magen vorfinden können, wurde mit einer Quantität schwefelsaurer Salze, etwas Kochsalz und Salzsäure versetzt, in zwei gleiche Theile getheilt, und dem einen Theil (jeder betrug 4 Unzen) 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Beide Flüssigkeiten reagirten sauer; beide ließen durch Baryt die Gegenwart von Schwefelsäure erkennen. Sie wurden nun ganz gleich, wie folgt, behandelt. Bei der Wärme des Stubenofens wurden sie verdampft, bis ein syrupartiger Rückstand blieb, und bis eine kleine Quantität, mäßig erhitzt, an eine darüber gehaltene Glasplatte einen Brasen anschlagen ließ, in welchem Silbersalpeter Salzsäure nachwies; sodann wurde etwa das Achtfache Alkohol von 96 PC. hinzugesetzt. Hierdurch präcipitirte sich ein großer Theil der Salze und organischen Materie, wie Leim, Schleim u. s. w. Die alkoholischen Flüssigkeiten blieben so lange stehen, bis sie durch erneuertes Ablagern von Salzen vollkommen klar geworden waren. Sie reagirten jetzt noch, jedoch wie auch früher, sehr ungleich sauer, die mit der freien Schwefelsäure versetzte bei weitem heftiger, als die andere. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden zum freiwilligen, durch sehr gelinde Wärme unterstützten Verdunsten hingestellt und nachdem etwa $\frac{2}{3}$ verdunstet waren, auf den Rückstand wiederum das Achtfache Alkohol von 96 PC. gegossen. Die Flüssigkeiten trübten sich von neuem und schieden neben etwas organischer Materie eine kleine Quantität Salz ab, die sich bis dahin, wo jene klar geworden waren, noch vermehrt hatte. Die alkoholischen Flüssigkeiten, von denen die eine bedeutend sauer reagirte, wurden wiederum sehr gelind verdampft, bis zu $\frac{1}{4}$ des Rückstandes, und dann beiden bis zur stark alkalischen Reaktion kohlensaures Kali zugesetzt. Hierauf wurde weiter im Wasserbade bei erhöhter Temperatur gegen Ende unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um das überschüssige kohlensaure Kali zu sättigen, und falls sich etwas Schwefelweinsäure gebildet hätte, diese zu zersetzen, verdampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst, und in beiden Flüssigkeiten die Schwefelsäure durch Baryt gefällt. In beiden Flüssigkeiten fiel schwefelsaurer Baryt, in der, welche ursprünglich die freie Schwefelsäure enthielt, das Fünffache vom Gewicht des andern, jedoch nicht so viel, als den 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsprach.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die schwefelsauren Salze auf solche Weise nicht vollkommen entfernt werden können, daß aber die freie Schwefelsäure durch den großen Überschuß schwefelsaurer Baryterde als untrüglich dargethan angesehen werden muß, und diese Methode wird mit Er-

folg angewendet werden können, wenn man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Quantität der Salzbasen bestimmt, diese für einen Gegenversuch als an Schwefelsäure gebunden betrachtet, eine für die Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnete Menge schwefelsaurer Salze in dem entsprechenden Verhältniß Wasser löst und diese beiden Flüssigkeiten dann, wie oben, behandelt. Fällt am Schluß der Untersuchung die Menge des schwefelsauren Baryts in der zu untersuchenden Flüssigkeit größer aus, als in der zum Gegenversuch bestimmten, so darf man freie Schwefelsäure als gegenwärtig gewesen annehmen.

Ammoniakalische Salze kommen im Magensafte und den diesen Flüssigkeiten verwandten nur als unbedeutende Spuren vor; es sey denn, sie wären von außen herein gebracht worden. Nun ist aber das schwefelsaure Ammoniak weder Arzneimittel, noch ein in der Technik oder in Künsten benutztes Salz, daher nicht wohl anzunehmen, daß es zu einem Zweck innerlich angewendet werden sollte. Nur da, wo die Schwefelsäure schon längere Zeit chemisch auf die organischen Theile wirken konnte, und durch einen Akt der prädisponirenden Verwandtschaft Ammoniak erzeugte, oder, wo solches als Produkt chemischer Entmischung auftritt, ist es möglich, bei der Untersuchung auf schwefelsaures Ammoniak zu stoßen.

Ferrum sulphuricum oxydatum. (1. B. S. 243.).

Das sehr schwierige vollständige Austrocknen des schwefelsauren Eisenoxyds läßt sich nach Wittstein (B. Rep. B. 223) erleichtern, wenn man zu der eingedickten heißen Masse etwas kaltes Wasser schüttet. Es tritt eine plötzliche Erstarrung ein, und man kann viele feste, schmutzigweiße, zerfließliche Stücke herausnehmen, welche man bei gelinder Wärme trocknet.

Eine concentrirte Lösung von schwefels. Eisenoxyd kann bei 80° R. erhitzt werden, ohne sich zu trüben. Nicht so verdünnte, welche beim Kochen einen Niederschlag fallen läßt, der, bei 80° getrocknet, ein leichtes dunkelorangegelbes Pulver darstellt, das in Wasser völlig unlöslich, aber in Säuren ziemlich leicht löslich ist. Es stellt ein basisches schwefelsaures Eisenoxyd dar, welches bei einer Temperatur, welche noch nicht die Dunkelrothglühhitze erreicht, sein Wasser verliert und sich in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt. In der Glühhitze verliert es die Schwefelsäure und läßt Eisenoxyd zurück. — Wenn man eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit einer Auflösung von neutralem schwefelsauren Kali vermischt und erhitzt, so erhält man dasselbe basisch-schwefelsaure Eisenoxyd, ohne daß ein Theil des Kalis in die Vereindung eingeht. Nur vermehrt sich die Menge des Niederschlags wegen des erhöhten Kochpunktes.

Hydrargyrum sulphuricum. (1. B. S. 245.)

Geisler (Archiv d. Pharm. 146. S. 115) hat über die zweckmäßigste Bereitungsart des neutralen und basischen schwefelsauren Quecksilbers Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, daß, wenn bei der Darstellung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds aus metallischem Quecksilber und Schwefelsäure, von letzter nur so viel angewendet wird, als nach der Rechnung nöthig ist, ein bedeutender Verlust stattfindet, da sich anfänglich immer Schwefelsäure verflüchtigt, und deren Abwesenheit später eine Verflüchtigung von Quecksilber nachzieht. Ein Verlust des Quecksilbers wird aber dadurch vermieden, daß man das Verhältniß der Schwefelsäure zum Quecksilber so weit überschreitet, daß auf 3 Theile Quecksilber 5 Theile Schwefelsäure kommen.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Quecksilberoxyd nur wenig auflöslich, bei einem großen Überschuß des erstern entsteht saures schwefelsaures Quecksilberoxyd, das durch Verdampfen und Erhitzen in neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zurückgeführt werden kann. — In verdünnter Schwefelsäure geht das Quecksilberoxyd zum Theil in Mineralturpeth über; beim Zusatz einer größern Menge derselben entsteht eine Auflösung von saurem schwefelsaurem Quecksilberoxyd, das sich durch Abdampfen und Erhitzen ebenfalls in neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zurückführen läßt. In kaltem Wasser geht das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd nicht (oder vielmehr nur allmählich) in unauflöslichen Mineralturpeth und auflösliches saures schwefelsaures Quecksilberoxyd über; unter Anwendung von heißem Wasser oder bei eintretender Erwärmung findet dieser Übergang sogleich statt. Aus salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung wird durch schwefelsaures Natrum Mineralturpeth abgeschieden, doch ebenfalls erst nach Erwärmung der Flüssigkeit.

Der Mineralturpeth (Hydrarg. sulph. flav.) kann nun nach Geisler am besten nach folgenden 2 Methoden bereitet werden:

1.) Man kocht 3 Theile Quecksilbermetall mit 5 Theilen Schwefelsäure von 1,85 sp. G., bis die Entwicklung schwefligsaurer Dämpfe aufgehört hat und alles in eine trockne weiße Masse übergegangen ist. Diese wird zerrieben, mit destillirtem Wasser übergossen und bis zum Sieden erhitzt, der gelbe pulvrige, in Mineralturpeth bestehende Rückstand ausgesüßt und getrocknet. Man wird ungefähr eben so viel erhalten, als man metallisches Quecksilber angewendet hat.

2.) Quecksilberoxyd wird in so viel Salpetersäure aufgelöst, daß sich die mit Wasser verdünnte Auflösung nicht trübt. Sie wird filtrirt, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natrum vermischt, erwärmt, und der Niederschlag abgesondert. Dieß Vermischen mit Glaubersalzauflösung, Erwärmen und Absondern des Niederschlags wird so lange fortgesetzt, als noch Niederschläge entstehen, die ausgesüßt und getrocknet den Mineralturpeth darstellen.

10 Theile Quecksilberoxyd liefern ungefähr 3 Theile Mineralturpeth. Die Bestandtheile des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds sind 3 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Schwefelsäure.

Acidum tartaricum. (1. B. S. 250.)

Sehr oft ist die durch Zerlegung des weinsteinsauren Kalks mittelst Vitriolsäure dargestellte Flüssigkeit bräunlich gefärbt, so daß ohne vorhergehende Entfärbung nur eine gelbe Weinsteinsäure erhalten wird. Durch Behandlung mit Kohlenpulver oder durch Salpetersäure kann zwar, wie 1. B. S. 251 angegeben worden, die Flüssigkeit entfärbt werden; allein diese Entfärbung geschieht leichter und ohne allen Verlust durch chlorsaures Kali, welches auch schon am angeführten Ort zur Entfernung der durch die Hitze veränderten Weinsteinsäure, die sich den Krystallen anhängt, empfohlen worden ist. Zu drei Pfunden in Auflösung befindlicher, ziemlich braungefärbter Weinsteinsäure setzt man 2 Gran chlorsaures Kali und läßt einen Tag digeriren. Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit eine hell-weingelbe Farbe angenommen haben und, nachdem man sie zuvor von dem entstandenen Weinstein getrennt und zur Krystallisation abgeraucht hat, ein farbloses Präparat liefern, was auch bei den beiden folgenden Anschüssen noch der Fall seyn wird. Die jetzt dunkelbraun gefärbte Mutterlauge, nochmals mit 2 Gran chlorsaurem Kali behandelt, wird ebenfalls noch eine recht brauchbare Säure liefern. Die Wirkungsart des chlorsauren Kalis scheint darauf zu beruhen, daß sich das Kali mit der Weinsteinsäure verbindet, die freigewordene Chlorsäure aber von der freien Weinsteinsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird; das Chlor verwandelt sich nun auf Kosten eines Antheils Wassers in Salzsäure, und der Sauerstoff des zerlegten Wassers sowohl, als der mit dem Chlor verbunden gewesene Sauerstoff vereinigen sich mit dem Kohlenstoff, d. h. dem färbenden Antheil der Weinsteinsäure zu Kohlensäure, welche entweicht.

Die bei 120° geschmolzene und zu einer weißen Masse erstarrten Weinsteinsäure ist in Metaweinsteinsäure verwandelt worden. Diese Umwandlung der Weinsteinsäure erfolgt unter Aufschäumen, wobei etwas Wasser entweicht. — Beim gelinden Erwärmen mit Vitriolöl wird die Weinsteinsäure sogleich in schwefligsaures Gas, Kohlensäure, Wasser und Essigsäure verwandelt. Durch Behandlung der gepulverten Weinsteinsäure mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich eine eigenthümliche Säure, Schwefelweinsteinsäure genannt. Diese Säure wird in Krystallen erhalten, wenn man die durch Einwirkung der Vitriolsäure auf die Weinsteinsäure erhaltene syrupartige Masse mit Kreide sättigt, die Kalkerde durch Sauerkleesäure ausfällt, und die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit zum Krystallisationspunkt verdampft. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden krystallisirbare, auflösliche Salze.

Die vorerwähnte Metaweinsäure, welche, wie angegeben worden ist, durch Erhitzung der krystallisirten Weinsäure (am besten in einem

Ölbade) bei 120° erhalten wird (die Bildung der Metaweinsäure ist vollständig erfolgt, wenn ein Tropfen der geschmolzenen Masse, auf einen kalten Körper gebracht, zur glasartigen durchsichtigen Masse erstarrt), erscheint in ihrem reinen Zustande als eine wasserklare, glasartige, spröde Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation und ist um so leichter im Wasser auflöslich, je niedriger die Temperatur war, bei welcher sie erhalten wurde. Hat die Erhitzung lange gedauert, so wird die Säure beim Übergießen mit Wasser zuerst gelatinös und bedarf längere Zeit zur vollständigen Lösung. Aus der Luft nimmt sie Wasser auf, theilweise zu einem klebrigen Syrup zerfließend; zugleich aber wird die Masse trübe und krystallinisch und zuletzt ganz fest unter Bildung von Weinsteinsäure. Wird sie im Überschuß zu einer Kalilösung gesetzt, so entsteht anfangs kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber setzt sich ein Salz (Weinstein?) in körnigen Krystallen ab. Im wasserfreien Zustande besteht die Metaweinsäure aus 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff, ist demnach von gleicher Zusammensetzung mit der Weinsteinsäure, also mit derselben isomer. Erdmann (Journ. für prakt. Ch. 9. S. 256) hält die Metaweinsäure für identisch mit der aus Zucker erhaltenen, zeither für Äpfelsäure gehaltenen Zuckersäure, welcher Ansicht aber die Versuche von Heß und Thaulow (s. Annal. der Pharmac. 16. B. S. 1. und 17. B. S. 113) entgegenstehen, nach welcher die Zuckersäure eine andere elementare Zusammensetzung zeigt (s. unten bei Saccharum), als die Metaweinsäure.

Eine Auflösung der Weinsteinsäure in Alkohol krystallisirt nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen nicht mehr (s. 1. B. S. 253), liefert aber nach Trommsdorff, mit Kalk gesättigt, weinsteinsaure Kalkerde und eine Flüssigkeit, in welcher Weinsteinsäure, Alkohol und Kalk befindlich sind. Über die dabei entstehende Weinsteinweinsäure wird bei Alkohol das Nöthige angeführt werden.

Kali tartaricum acidum. (1. B. S. 255.)

Der Weinstein enthält bekanntlich immer einige Procente weinsteinsaure Kalkerde (1. B. S. 255); selbst der sogenannte kalkfreie, aus Italien kommende Weinstein ist keineswegs frei davon. Stürenberg (Arch. d. Ph. 14. B. S. 284) gibt ein Verfahren an, sich zu einem billigen Preise kalkfreien Weinstein zur Darstellung der verschiedenen weinsteinsauren Salze zu verschaffen, welches in Folgendem besteht: Gewöhnliche feingepulverte Weinsteinkrystalle werden mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser, dem man vorher auf jedes Pfund in Arbeit genommenen Weinstein ungefähr eine Unze gewöhnliche schwefelsäurefreie Salzsäure zersetzt, in einem Kolben eine Stunde hindurch unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, hierauf die Mischung bis zum Erkalten umgerührt, dann die Flüssigkeit vom Weinstein abgegossen, und derselbe so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Silbersalpeter in dem Waschwasser keine Salzsäure mehr anzeigt. Der Rück-

stand stellt getrocknet einen chemisch reinen Weinstein dar. Aus der Flüssigkeit und den Waschwässern kann man durch eine filtrirte Lösung des bei der Salmiakgeistbereitung gewonnenen Chlorcalciums weinsteinsaure Kalkerde fällen, die auf Weinsteinsäure zu benutzen ist. — Ganze Weinsteinkrystalle lassen sich durch Kochen mit Salzsäure nicht ganz von Kalk befreien. In Weinsteinraffinerien könnte man die kochende Weinsteinlösung vor der letzten Krystallisation mit Salzsäure versetzen. — Vierfach weinsteinsaures Kali (analog dem vierfach sauerkleesauren Kali) bildet sich bei diesem Verfahren nicht.

Tartarus ammoniatus. (1. B. S. 264.)

Die S. 265. 1. B. beschriebene Methode, dieses Salz durch Auflösen von Weinstein in Salmiakgeist in der Kälte zu bereiten, fand Wittstein (B. Rep. 11. S. 215) ebenfalls praktisch; allein der dazu zu verwendende Salmiakgeist darf nicht zu stark seyn, da sich sonst der zur Sättigung nöthige Weinstein nicht in der Flüssigkeit aufgelöst erhalten kann, was doch wegen Abfiltriren des ausgeschiedenen weinsteinsauren Kalks nöthig ist; am zweckmäßigsten ist ein Salmiakgeist von 0,960 spec. Gewicht. 4 Pfund desselben enthalten 14,3 PC. an reinem Ammoniak und erfordern etwa 6 Pf. Weinstein zur Sättigung.

Tartarus stibiatus. (1. B. S. 270.)

Wittstock hat ein Verfahren zur Darstellung des Brechweinsteins beschrieben (s. Berl. Jahrb. 39. S. 79), das von dem in der Pharm. Londinens. und dem S. 272 1. B., von Pfaff angegebenen Verfahren etwas abweicht. Es ist folgendes: 2 Pfund Schwefelsäure, mit 2 Pf. Wasser verdünnt, gießt man auf eine Mischung von 2 Pfund Schwefelantimon und 1 Pf. Salpeter und erwärmt, bis die Masse weiß geworden ist. Im Großen wird von selbst Wärme genug frei. Man entfernt nun die entstandene arsenige Säure, schwefelsaures Blei (?) Kupfer und Eisen durch Auswaschen mit Wasser und trägt dann das rückständige feuchte Gemeng von basisch schwefels. Antimonoxyd und Schwefel nebst 2 Pfund gepulvertem Weinstein in 10 Pfund kochendes Brunnenwasser, läßt noch ½ Stunde kochen und filtrirt dann durch einen leinenen Spitzbeutel. Das heiße Filtrat läßt man unter stetem Umrühren erkalten. Der mehlartig ausgeschiedene Brechweinstein wird mit kaltem Wasser abgespühlt. Mutterlaugen und Aussüßwasser vermischt man mit kohlens. Kali bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion, dampft wieder ab und erhält so außer neuen Mengen Brechweinstein noch schwefelsaures Kali, Gyps und bei der letzten Krystallisation auch Tart. natronat. als Beweis, daß die Pottasche oft natrumhaltig ist. Die Mutterlauge enthält freie Weinsäure in Folge der Zersetzung des im Weinstein enthalten gewesenen weinsauren Kalks durch die Schwefelsäure. Wenn aber dieß auch nicht der Fall wäre, würde der Kalizusatz doch wegen der aus dem basisch schwe-

fels. Antimonoxyd frei werdenden Schwefelsäure rathsam seyn. — Ohne Anwendung des Kalizusatzes erhält man von 6 Pf. Schwefelantimon 7⅛ Pfund, mit demselben 8½—9 Pf. Brechweinstein. — Der so bereitete Brechweinstein hat sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre über ein Jahr völlig klar erhalten, ohne ein email- oder porcellanartiges Ansehen zu bekommen.

Nach Audouard (s. Ph. Centr. Bl. 1838. S. 478) enthalten die grünlichgelben syrupsdicken Mutterlaugen, welche man als Rückstand von der Bereitung des Brechweinsteins aus reinem Antimonoxyd sowohl, als aus Vitr. antim. erhält, viel neutrales weinsaures Antimonoxyd. Man braucht sie nur mit weinsaurem Kali zu versetzen, um Krystalle von Brechweinstein zu erhalten. Neben dem neutralen weinsauren Antimonoxyd ist noch etwas Brechweinstein und, wenn kupferne Gefäße gebraucht wurden, weinsaures Kupferoxyd vorhanden. Man entfernt letzteres durch Versetzung der Mutterlauge mit etwas Alkohol von 34°, wodurch es als grünliche, schwere, leicht abzusondernde Masse ausgeschieden wird. Nach Ausscheidung des weinsauren Kupferoxyds bewirkt weiterer Alkoholzusatz eine Fällung von äußerst fein zertheiltem Brechweinstein.

Das als Gegenmittel bei einer Vergiftung mit Brechweinstein empfohlene Chinadecokt (s. 1. B. S. 274) hebt jedoch nach Toulmouche (Ph. Centr. B. 1838. S. 306) die Wirkung des Brechweinsteins nicht auf. In Pulver dagegen scheint China eher eine hindernde Wirkung zu haben. Auf wenig Brechweinstein wirkt Chinadecokt gar nicht; erst bei gesättigter Lösung bewirkt es eine theilweise Zersetzung und Antimonoxyd fällt nieder; doch bleibt Brechweinstein unzersetzt, um sicher zu wirken. — Ebenso wenig, wie China, oder wie das ebenfalls geprüfte schwefelsaure Chinin, hindern andere gerbstoffhaltige oder bittere Stoffe, z. B. Kino, Rad. Ratanhiae die Wirkung des Brechweinsteins auf eine bestimmte Weise. — Dagegen vernichtet Galläpfeldecokt, welches der Tart. emet. noch bei ziemlicher Verdünnung zersetzt, die Wirkung desselben; noch vollständiger Galläpfelpulver. Nicht aber thut dieß chemisch reiner Gerbstoff. — Nach diesen Versuchen scheint es eigentlich die Gallussäure zu seyn, welche die aufhebende Wirkung mancher der genannten Stoffe bedingt, und nicht der Gerbstoff. — Übrigens ist es bekannt, daß der Brechweinstein durch gerbstoffhaltige Flüssigkeiten (wenigstens zum Theil) zersetzt wird.

Über die chemische Ermittlung des Brechweinsteins und anderer Antimonpräparate bei damit vorkommenden Vergiftungen wird bei Antimonium das Nöthige erwähnt werden.

Aether. (1. B S. 278.)

Zur Erzeugung des Äthers aus Alkohol können außer Schwefelsäure auch andere Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, Arsenikfäure, Boronfluorid

(Fluorborongas) dienen. Bei Anwendung des Boronfluorids bleibt im Rückstande Borsäure und Boronfluorwasserstoffsäure, und man erhält, wie bemerkt, außer Äther kein anderes Produkt. Das Boron hat sich demnach mit Sauerstoff zu Borsäure, das Fluor mit Wasserstoff und Boron zu Boronfluorwasserstoffsäure verbunden; es ist die nemliche Zersetzung vorgegangen, wie wenn man Boronfluorid in Wasser geleitet hätte. Es ist daher klar, daß hier dem Alkohol Wasser oder seine Bestandtheile entzogen worden sind, und daß die Erzeugung des Äthers durch Boronfluorid ganz einfach auf der Ausscheidung von Wasser aus dem Alkohol beruht. Bei den übrigen Säuren ist jedoch dieser Vorgang nicht ganz so einfach, da es bewiesen ist, daß concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsenikſäure bei dem bloßen Mischen mit Alkohol diesen schon zerlegen. Betrachtet man den Alkohol aus Äther und Wasser zusammengesetzt, so tritt ein Theil dieser Säuren an den Äther, mit welchem sie eine sogenannte Weinsäure, Weinschwefelsäure ꝛc. bilden, während eine andere Portion mit dem Wasser eine Verbindung eingeht.

Obwohl schon im 1. B. S. 283 die Theorie der Ätherbildung nach Liebigs Ansicht in der Kürze vorgetragen worden ist, so halte ich doch für nöthig, noch einmal darauf zurückzukommen, und die hierauf bezügliche Stelle aus Liebigs und Poggendorffs Handwörterbuch der Chemie 1. B. S. 111 hier wörtlich einzuschalten.

„In der Äthermischung hat man also, heißt es an der angeführten Stelle, ein Gemenge von Ätherschwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure; genaue Versuche haben gezeigt, daß sich bei Vermischung von Vitriolöl mit Alkohol gerade die Hälfte der Schwefelsäure in Ätherschwefelsäure (so wird nehmlich jetzt die Weinschwefelsäure genannt) verwandelt, und daß sich diese Menge beim Erhitzen noch vermehrt. Es ist ferner erwiesen, daß die Menge der Ätherschwefelsäure in der Mischung bei der Destillation in demselben Verhältniß abnimmt, als sich Äther gebildet hat. Daraus geht dann mit völliger Gewißheit hervor, daß die Entstehung des Äthers durch Säuren auf der Bildung und Zersetzung der entstandenen Ätheräuren (Weinsäuren) beruht; bei der Temperatur, bei welcher die Mischung siedet, zerlegt sich die Ätherschwefelsäure in Äther, welcher übergeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, die sich in den Wassergehalt der vorhandenen verdünnten Schwefelsäure theilt. Das Verhalten der Ätherschwefel- und Ätherphosphorsäure beweist, daß diese Erklärung dem wahren Vorgang vollkommen entspricht, denn diese Säuren, für sich im concentrirten Zustande bis zur Temperatur der kochenden Äthermischung erhitzt, zerlegen sich in Äther, Alkohol und in wasserhaltige Säuren. Bei einer höhern Temperatur tritt Zersetzung ein. Eine Mischung von concentrirter Phosphorsäure mit Alkohol liefert auch nicht mehr Äther, als die in derselben entstehende Weinphosphorsäure für sich allein. Phosphorsäure und Arsenikſäure vermögen nur eine beschränkte Menge Alkohol in Äther zu verwandeln, denn diese Eigenschaft hört auf, wenn diese Säuren eine bestimmte Menge Wasser aufgenommen haben, indem damit ihre Fähigkeit, den Alkohol zu zerlegen, d. h. Ätheräuren zu bilden, aufhört. Dieser Fähigkeit

wird noch dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei der Temperatur, bei der sich die Ätherphosphorsäure zerlegt, kein freier Alkohol mehr vorhanden ist. Man kann mit Phosphorsäure nur sehr kleine Mengen Alkohol auf einmal in Äther verwandeln, und auf 8 Theile syrupdicke Phosphorsäure, die man nach und nach mit 5 Theilen Alkohol in Berührung gebracht hat, erhält man nur 1 Theil Äther. — Die Schwefelsäure behält hingegen ihre Eigenschaft, Alkohol in Äther zu verwandeln, bis ins Unendliche fort, und die Ursache liegt darin, daß der Temperaturgrad, bei welchem sich die Ätherschwefelsäure zerlegt, dem Siedpunkt der verdünnten Schwefelsäure sehr nahe, aber nicht gleich ist, und daß schon eine mit 50 PC. Wasser verdünnte Schwefelsäure den Alkohol in Äther, d. h. in Ätherschwefelsäure und Wasser zu zerlegen vermag. — Die Ätherbildung fängt in der Äthermischung an bei 124 bis 126°; sie ist am stärksten bei 140. Bei 124 bis 126° geht Äther mit Alkohol gemischt, bei 140 geht Äther und Wasser über. Die concentrirte Schwefelsäure enthält 18½ PC. Wasser; sie kocht bei 320, indem sie unverändert überdestillirt; setzt man auf 100 noch 37 Theile Wasser zu, so siedet die Mischung bei 163—170, fährt man fort, auf 100 noch 55 Theile Wasser zuzusetzen, so kocht sie bei 135 bis 144, und setzt man auf 100 noch 74 Theile Wasser zu, so kocht sie bei 118 bis 122. Bei dem Sieden der verdünnten Säuren entweicht bekanntlich nur Wasserdampf, und keine Schwefelsäure, und die Temperatur, bei welcher die Mischung zum Kochen kommt, drückt den Punkt aus, wo die Elastizität des Wasserdampfs gleich ist dem Druck der Atmosphäre.

Zum Verdampfen des Wassers ist aber, wie bekannt, das Sieden durchaus nicht nöthig; es verdampft bei allen Temperaturen unter 100 C., und zwar wird stets eine dem Wärmegrade entsprechende Menge Wasserdampf gebildet; bei 20° mehr wie bei 10°. — Bei der Ätherbildung hat man nun auf der einen Seite eine Verbindung von Äther mit wasserfreier Schwefelsäure (Ätherschwefelsäure), auf der andern eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser (verdünnte Schwefelsäure). Bei allen Temperaturen über 124 zerlegt sich die Ätherschwefelsäure in Äther, welcher weggeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, welche sich mit der vorhandenen wasserhaltigen vereinigt. In dem Moment, wo sich der Äther von der wasserfreien Schwefelsäure trennt, kann er mit Wasser sich nicht verbinden, indem die wasserfreie Schwefelsäure sich alles freien Wassers in seiner unmittelbaren Umgebung bemächtigt. Während aber der Ätherdampf durch die heiße verdünnte Schwefelsäure streicht, wird von dieser eine gewisse Menge Wasser abgegeben werden; bei dem Abkühlen wird sich Äther und Wasser verdichten. Äther und Wasserdampf bilden sich nämlich nicht gleichzeitig, sondern der erstere früher als der letztere. Bei dem Kochen der Äthermischung ist die constante Temperatur, bei welcher lediglich Äther und Wasser überdestillirt, 140. Setzt man dieser Mischung Alkohol zu, so daß ihr Siedpunkt auf 130 oder auf 124 erniedrigt wird, so destillirt Äther und Alkohol über; setzt man derselben Mischung anstatt des Alkohols Wasser zu, so daß ihr Siedpunkt auf die-

selbe Temperatur, nämlich auf 124, fällt, so erhält man beim Destilliren keine Spur Äther, sondern lediglich Alkohol; läßt man beständig Wasser zufließen, so daß die Temperatur sich nicht über 124 erhöhen kann, so verschwindet zuletzt alle Ätherschwefelsäure, und es bleibt nur verdünnte Schwefelsäure. Die Ursache davon ist leicht einzusehen. Wenn der Mischung Wasser zugesetzt worden ist, so daß eine verdünnte Schwefelsäure entsteht, deren Siedpunkt mit der Temperatur zusammenfällt, bei welcher die Ätherschwefelsäure sich zerlegt, so muß bei dem Sieden gleichzeitig an allen Punkten Äther und Wasserdampf gebildet werden. Wenn aber Äther und Wasserdampf im Entstehungsmoment mit einander zusammentreffen, so vereinigen sich beide und bilden Alkohol, wobei die Ätherschwefelsäure verschwindet.

Bei der Ätherbereitung mischt man am zweckmäßigsten 9 Theile Schwefelsäure mit 5 Theilen Alkohol, oder 100 Theile Schwefelsäure mit 55 Theilen Alkohol von 15 PC. Wassergehalt. Beide vertheilen sich untereinander auf folgende Weise. Man hat

66,5 Schwefelsäure, verbunden mit 28 Äther
zu Ätherschwefelsäure
33,5 Schwefelsäure, verbunden mit 13,7 Wasser
zu verd. Schwefelsäure
100 — ferner 13,3 freien Alkohol
55 — Alkohol
von 15 PC. Wassergehalt.

Von den 13,7 Theilen Wasser, welche sich mit ⅔ der angewandten Schwefelsäure verbunden haben, waren 6,7 Theile mit den 28 Theilen Äther zu Alkohol verbunden, und 7 Theile waren mit diesen 34,7 Theilen Alkohol gemengt. Man hat hier ferner angenommen, daß alles Wasser, welches die mit dem Äther verbundene Schwefelsäure als Hydrat enthielt, an die gebildete Ätherschwefelsäure gebunden bleibt. — Als Resultat dieser Berechnung stellt sich heraus, daß die Mischung neben der Ätherschwefelsäure und dem freien Alkohol eine verdünnte Schwefels. enthält, in welcher auf 33,3 Theile Schwefels. nicht mehr als 13,7 Wasser, oder auf 100 Theile Schwefels. 40 Theile Wasser vorhanden sind. Nimmt man an, daß sich zu dieser verdünnten Schwefelsäure das Wasser addirt, welches die 13,3 Theile Alkohol beigemengt enthalten, nämlich noch 2 Theile, so enthält die verdünnte Säure auf 100 Schwefels. 47,2 Theile Wasser. Diese verdünnte Schwefels. kann nach den oben angegebenen Bestimmungen bei 140° (nämlich bei der Temperatur, bei welcher die Mischung Äther gibt), nicht sieden, sie gibt aber eine Quantität Wasser ab, welche ihrer Tension bei dieser Temperatur entspricht. — Die Temperatur, bei welcher die angegebene Äthermischung zu kochen anfängt, ist niedriger als 140. Dieß kann natürlich nicht anders seyn, indem freier Alkohol vorhanden ist, wodurch der Siedpunkt herabgestimmt wird. Im Anfang destillirt auch ein Gemisch von Äther mit Alkohol, und erst wenn kein Alkohol mehr kommt, steigt sie bis auf 140°.

Die Zersetzung der Ätherschwefelsäure wird durch ein Übermaaß von Schwefelsäure aufgehalten. Wenn man z. B. 3 Theile Vitriolöl mit 1 Theil Alkohol vermischt, so kann diese Mischung bis auf 150 erhitzt werden, ehe sich Äther bildet; nimmt man 4 Theile Schwefelsäure, so bildet er sich erst bei 170, aber unmittelbar über dieser Temperatur wirken die Bestandtheile des Äthers zerlegend auf die Schwefelsäure: es entwickelt sich neben dem Äther schweflige Säure, ölbildendes Gas, es scheidet sich Kohle ab, und ein Theil des Wassers der zerlegten Schwefelsäure destillirt mit dem Äther über. (Die Mischung steigt aber hierbei sehr bald über und eignet sich daher nicht gut zur Darstellung des ölbildenden Gases. Letzteres erhält man leichter aus einer Mischung von 6 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol. Die letztere verwandelt sich beim Erhitzen sehr bald in eine schwammige, schwarze, gelatinöse Masse, welche, ohne zu steigen, eine große Menge ölbildendes Gas, aber stets begleitet von schwefliger Säure, liefert. Die hier im Rückstand bleibende schwarze Masse hinterläßt nach dem Auswaschen eine wechselnde Menge einer feinen, schwefelsäurehaltigen Kohle).

Bei fortgesetzter Destillation der Äthermischung müssen dieselben Erscheinungen eintreten. In demselben Verhältniß, als Äther, und mit diesem Wasser, hinweggegangen ist, wächst das Verhältniß der rückbleibenden Schwefelsäure zu der noch vorhandenen Ätherschwefelsäure; es bedarf, um ferner Äther zu erhalten, einer immer steigenden Temperatur; bei 150 bis 160 erhält man noch Äther und Wasser, bei Temperaturen über 170 tritt schon Zersetzung ein. Wenn eine und dieselbe Menge Schwefelsäure, bis ins Unendliche fort, den nachfließenden Alkohol in Äther verwandelt, so muß nothwendig bei der Temperatur der Ätherbildung eben so viel Wasser überdestilliren, als der Alkohol als Hydrat enthält.

Genaue Versuche von Mitscherlich haben sich gezeigt, daß mit 80 Theilen Äther gleichzeitig 20,9 Wasser überdestilliren. Beide zusammen, geben mithin so genau, als es nur Versuche zulassen, das Verhältniß, in dem sich Äther und Wasser zu Alkohol verdichten.

Die Ätherbildung durch Schwefelsäure, auf die einfachste Art ausgedrückt, besteht also darin, daß sich bei 140° der Alkohol von der Schwefelsäure als Aether und Wasser, d. h. in dem nemlichen Verhältniß, worin beide Alkohol bilden, trennt. Wir wissen, daß der Aether von der Aetherschwefelsäure, und das Wasser von der verdünnten Schwefelsäure herrührt.

Nur wenn das Verhältniß des zufließenden Alkohols zu dem als Aether und Wasser übergehenden unverändert bleibt, behält die Schwefelsäure ihre ätherbildende Eigenschaft bis ins Unendliche fort. Kommt mit dem nachfließenden Alkohol mehr Wasser hinzu, als überdestillirt, so verliert die Schwefelsäure sehr bald ihr Vermögen, Aether zu bilden. Phosphorsäure und Arsenikfäure verhalten sich gegen Alkohol auf eine andere Art, als Schwefelsäure. Im Anfang, wo ihre Mischung mit Alkohol destillirt wird, verliert die neben der Aetherphosphorsäure entstehende verdünnte Phosphorsäure einen Theil

ihres Wassers früher, als die Aetherphosphorsäure sich zerlegt, und liefert sie zuletzt Aether, so bleibt ein Phosphorsäurehydrat, welches selbst bei dieser hohen Temperatur kein Wasser mehr abgibt; im Gegentheil wird schon hierbei ein Theil des Aethers zersetzt in Weinöl und in Alkohol.

Auch van Mons (s. Ph. C. B. 1837. S. 659) hat eine Theorie der Aetherbildung aufgestellt, die ich aber hier nicht weiter erörtern kann, sondern auf die angeführte Stelle verweisen muß.

Bei der Rectification des Aethers, der vorher durch Schütteln mit Kalkmilch von der anhängenden Säure befreit ist, bleibt, wie Wittstein (B. Rep. 13. S. 230) beobachtet hat, in der Retorte ein sauer reagirender Rückstand. Die Untersuchung zeigte, daß die saure Reaktion von freier Schwefelsäure herrührte. Wahrscheinlich hat das freie Auftreten der Schwefelsäure darin seinen Grund, daß sich beim Schütteln des Alkohol und schweflige Säure haltigen Aether mit Kalkmilch die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, welche letztere, auf den Alkohol wirkend, Aetherschwefelsäure bildet, mit welcher sich der Kalk verbindet. Der ätherschwefelsaure Kalk bleibt in dem mit Wasser gesättigten Aether aufgelöst, wird aber bei der Rectification (durch die Hitze) zersetzt, der Aether entweicht, ein Atom Schwefelsäure bleibt mit dem Kalk als schwefelsaurer Kalk verbunden und das andere Atom Schwefelsäure wird frei.

Das sich bei Ende der Ätherdarstellung bildende, im 1. B. S. 289 beschriebene, schwere Weinöl, welches jetzt den Namen ätherschwefelsaures Ätherol erhalten hat, kann direct dargestellt werden, obwohl im Verhältniß zu den angewandten Materialien, in geringer Menge, wenn man 2½ Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol destillirt, oder wenn unter der Luftpumpe getrocknete ätherschwefelsaure Alkalien für sich der Destillation unterworfen werden. Es ist aus 1 At. Ätherschwefelsäure und 1 At. Ätherol (leichtem Weinöl = 4 Kohlenst. + 8 Wasserstoff) zusammengesetzt. Erwärmt man ätherschwefelsaures Ätherol mit Wasser, so zerfällt es gänzlich in Ätherschwefelsäure, die sich im Wasser löst, und in Ätherol, welches sich auf die Oberfläche des Wassers begibt. Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium erwärmt, entsteht ein ätherschwefelsaures Salz, und die darüber schwimmende Flüssigkeit enthält einen schwefelreichen, ölartigen Körper, den Zeise Thialöl genannt hat.

Es ist ebenfalls im 1. B. S. 289 erwähnt worden, daß das leichte Weinöl (schwefelsäurefreies Weinöl) ein Gemenge von zwei Substanzen von einerlei Zusammensetzung ist, einer festen und einer flüssigen. Ihres Zusammenhangs mit den Ätherverbindungen wegen, hat die feste den Namen Ätherin, die flüssige den Namen Ätherol erhalten. Die feste ist auch unter dem Namen Weinölcampher bekannt. Das Ätherin ist glänzend weiß, bildet gewöhnlich lange, durchsichtige Prismen, ist ziemlich hart, leicht

zerreiblich, zwischen den Zähnen knirschend; es besitzt keinen Geschmack, riecht beim Erwärmen dem Ätherol ähnlich, und ist in Alkohol, noch leichter in Äther löslich; sein spec. Gew. ist 0,980; es schmilzt bei 110, siedet bei 260, und läßt sich ohne Veränderung destilliren.

Das Ätherol ist schwach gelblich, dickflüssig, von 0,921 spec. Gew., siedet bei 280, bei — 25 ist es dick wie Terpentin, bei — 35 wird es fest; es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, leitet im reinen Zustande die Electrizität nicht. Kalium behält darin seinen Glanz. Es ist in Äther leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Bei der Ätherbereitung im Großen wird der rohe Äther mit Kalkmilch vermischt rectifizirt; auf dem wässerigen Rückstande schwimmt ein gelbes, dickflüssiges Öl, das ebenfalls den Namen Weinöl führt; die Farbe kann ihm durch Kalihydrat oder durch Vitriolöl entzogen werden; mit Schwefelsäure gemengt, schwärzt es sich, ohne sich damit zu verbinden, und beim Zusatz von Wasser scheidet es sich farblos ab; es besitzt einen dem Aetherol sehr ähnlichen Geruch; sein spec. Gew. ist 0,9174 bei 10,5; es läßt sich ohne Veränderung destilliren; ist sehr wenig im gewöhnlichen Alkohol löslich, leicht im Aether, wird an der Luft terpentinartig und leichter löslich im Alkohol; entzündet sich mit Salpetersäure unter starkem Aufwallen, und hinterläßt eine röthliche, nach Moschus riechende, harzartige Materie, wird durch Chlor unter Salzsäurebildung in eine gelblichweiße harzartige Masse verwandelt. Dieses Öl enthält jedenfalls mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als das Aetherol, so daß man beide Substanzen nicht für identisch halten kann. Übrigens möchten mehrere dem Aetherol S. 289 1. B. zugeschriebene Eigenschaften blos diesem letztbeschriebenen Öl zukommen.

Daß bei dem langsamen Verbrennen des Aethers am glühenden Platindrath eine eigene Säure gebildet werde, ist schon im 1. B. S. 206 gesagt worden. Böttger hat in einem besondern im X. B. des Journ. f. prakt. Chemie beschriebenen Apparate durchs Verbrennen des Aethers eine wasserhelle, stark sauer reagirende Flüssigkeit von 1,027 spec. Gew. erhalten, die einen äußerst stechenden Geruch besitzt, und, besonders erwärmt, die Geruchsnerven und die Augen heftig angreift. Silbernitrat und Goldauflösung bewirken darin keine Trübung, einige Zeit jedoch damit gekocht, wird sowohl Silber, als Gold metallisch reduzirt. Quecksilberoxyd wird von ihr in der Hitze vollständig aufgelöst, es entsteht ein schneeweißes, dem essigs. Quecksilberoxydul sehr ähnliches Salz. Erhitzt man die Aethersäure mit Schwefelsäure, so entweichen höchst penetrant riechende Dämpfe, die stark an concentrirte Ameisensäure erinnern, aber die Geruchsnerven und die Augen heftig angreifen.

Der Aether verhält sich, ohne alkalische Eigenschaften zu besitzen, gegen Säuren wie eine Basis, mit diesen theils saure, theils neutrale Verbindungen

eingehend. Mit den Wasserstoffsäuren bildet er Wasser und sein Radikal (4 Kohlenstoff 10 Wasserstoff) vereinigt sich mit den Radikalen der Wasserstoffsäuren.

Die sauren Verbindungen des Aethers führten zeithero den Namen Weinsäuren, jetzt nennt man sie Aethersäuren; man kennt nur Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure) Aetherphosphorsäure, Aetheroxalsäure, Aethertraubensäure, Aetherweinsäure, Xanthogensäure. Die neutralen Verbindungen nennt man auch zusammengesetzte Aetherarten oder Naphthen (s. diesen Artikel). Die durch Sauerstoffsäuren gebilden Naphthen sind folgende: Aepfelnaphtha, Ameisennaphtha, Benzoenaphtha, Zitronennaphtha, Essignaphtha, Kohlensäurenaphtha, Ölsäurenaphtha, Oxalnaphtha, Salpeternaphtha, Schleimsäurenaphtha, Weinnaphtha (diese letzte Naphtha ist in alten Weinen enthalten). Die durch Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten sind: Salzsäurenaphtha, Bromwasserstoffsäurenaphtha, Jodwasserstoffsäurenaphtha.

Die Aetherschwefelsäure, welche früher den Namen Weinschwefelsäure führte, ist im 1. B. S. 309 beschrieben worden. Sie ist eine wahre Verbindung von Schwefelsäure mit Aether. Wird sie in einem Ölbade bis auf 124 bis 140 erhitzt, so zerfällt sie in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure; bei höherer Temperatur entstehen durch Zersetzung der Schwefelsäure Weinöl, ölbildendes Gas, schweflige Säure, und die Säure schwärzt sich. Erhitzt man ameisensaures oder essigsaures Kali mit concentrirter Aetherschwefelsäure, so erhält man schwefelsaures Kali und reinen Essig- oder Ameisenäther. Die ätherschwefelsauren Salze besitzen alle einen Fettglanz und fühlen sich ebenfalls fettig an. Mit concentrirter Phosphorsäure oder mit Schwefelsäure, die mit ¼ Wasser verdünnt ist, destillirt, erhält man daraus ein Gemenge von Aether und Alkohol. Für sich erhitzt, liefern sie ätherschwefelsaures Aetherol, schweflige Säure, Kohlensäure, ölbildendes Gas, und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Kohle. — Die von Magnus entdeckte Aetherschwefelsäure (Isaethionsäure, s. 1 B. S. 286), welche entsteht, wenn reiner Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt wird, ist jetzt mit der Benennung Aetherunterschwefelsäure bezeichnet worden, und wird im reinen Zustande erhalten aus dem Barytsalze durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie kann in der Wärme ohne Veränderung bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft werden; ihr Geschmack ist sehr sauer, nicht ätzend. Aus dem Kochsalz entwickelt sie Salzsäure und aus den essigsauren Salzen treibt sie in der Hitze die Essigsäure aus. Die Basen werden von ihr vollkommen neutralisirt; die damit entstehenden Salze sind alle in Wasser löslich und lassen sich leicht krystallisiren. Über die Constitution dieser Säure ist man noch nicht einig. Ihre Verbindungen mit Baryt, Kali, Kupferoxyd und Silberoxyd sind die einzigen bis jetzt untersuchten. Aus der Analyse derselben hat sich ergeben, daß sie Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff,

Wasserstoff in dem Verhältniß enthalten, daß man die Säure als eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Aether, also genau wie die sogenannte Weinschwefelsäure, zusammengesetzt betrachten kann. Nach Liebig und Poggendorf (d. Handwörterbuch d. Ch. 1. B. S. 137) ist diese Säure eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Alkohols oder Aethers entstandenen organischen Substanz. Das Vorhandenseyn der Unterschwefelsäure läßt sich durch Schmelzen ihrer Salze mit Kalihydrat nachweisen; es entwickelt sich hierbei reines Wasserstoffgas, und die geschmolzene Masse enthält gleiche Atome schwefelsaures und schwefligsaures Kali. Wird ein ätherschwefelsaures (weinschwefelsaures) Salz auf eine ähnliche Weise behandelt, so bemerkt man keine Spur von schwefliger Säure; ein Beweis, daß sie unter diesen Umständen nicht durch die Einwirkung der organischen Substanz auf das schwefelsaure Salz entstehen kann, und schmilzt man ein unterschwefelsaures Salz mit Kalihydrat, so erhält man gleichfalls ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali.

Die ätherunterschwefelsauren Salze lassen sich entweder direct durch Verbindung der Säure mit der entsprechenden Base, oder durch wechselseitige Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen darstellen. Bei trockner Destillation entwickeln diese Salze ein unangenehm nach Lauch riechendes Gas, wenig schweflige Säure, es bleibt ein Gemenge von Kohle mit schwefelsaurem Salz; sie vertragen eine sehr hohe Temperatur, ehe sie zersetzt werden.

Das Barytsalz wird dargestellt, indem man in einer kleinen Retorte, deren Hals zu einer spitzigen Lampe ausgezogen ist, Nordhäuser Vitriolöl erhitzt, und die Dämpfe der sich entwickelnden wasserfreien Schwefelsäure in eine durch Eis erkältete Vorlage leitet, welche Alkohol oder (was besser ist) reinen Aether enthält. Auf 40 bis 50 Grammen Aether ist die aus ½ bis ¾ Pfund Vitriolöl darzustellende wasserfreie Schwefelsäure hinreichend.

Durch die gegenseitige Einwirkung des Aethers und der Schwefelsäure entsteht Aetherunterschwefelsäure, ferner eine andere, noch nicht näher untersuchte Säure, ätherschwefelsaures Aetherol (Weinöl) und schweflige Säure; die Flüssigkeit ist bräunlich, bei viel Schwefelsäure dick wie Syrup; man vermischt sie mit Wasser, wobei sich überschüssiger Aether und Weinöl abscheiden. Die saure Flüssigkeit ist nun so lange im Sieden zu erhalten (2—3 Stunden), bis aller Geruch nach schwefliger Säure und Alkohol verschwunden ist, wo sie dann nur freie Schwefelsäure, Aetherunterschwefelsäure und die neue Säure enthalten wird, letztere jedoch nur in geringer Menge. Man sättigt sie mit reinem kohlensaurem Baryt, wo schwefelsaurer Baryt sich abscheidet und in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit ätherunterschwefelsaurer Baryt, der sehr leicht löslich ist, nebst dem neuen Barytsalz, sich aufgelöst befinden. Letzteres scheidet sich, wenn man die Auflösung bis zur Hälfte verdampft und mit ihrem gleichen Volum Alkohol vermischt, vollständig ab. Die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit liefert nachher durch weiteres Verdampfen den reinen ätherunterschwefelsauren Baryt in ziemlich großen

Krystallen, welche weder beim Erhitzen noch in der Leere über Schwefelsäure an ihrem Gewicht etwas verlieren. Die Auflösung des ätherunterschwefelsauren Baryts kann tagelang kochend erhalten werden, ohne daß sie sich durch Bildung von Schwerspath trübt; geschieht dieß jedoch, so ist es ein Zeichen, daß auch ätherschwefelsaurer (weinschwefelsaurer) Baryt vorhanden ist.

Es ist oben erwähnt worden, daß durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether eine Flüssigkeit erhalten wird, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt, neben schwefelsaurer Baryterde ein anderes Barytsalz liefert, welches von allen bekannten wesentlich verschieden ist. Beim Abdampfen der Auflösung in der Leere über Vitriolöl erhält man dieses neue Barytsalz als eine weiße, nicht krystallinische Masse; sie ist in Alkohol unlöslich, und ihre Auflösung im Wasser kann ohne Zersetzung nicht gekocht werden. Trocken erhitzt, wird das Salz ohne Aufblähen unter Entwicklung eines übelriechenden Gases und Freiwerden von Schwefelsäure, zerlegt. — Die in diesem Salz enthaltene Säure hat den Namen Aethionsäure erhalten. — Der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete äthionsaure Baryt ist nach der Untersuchung von Magnus eine Verbindung von Schwefelsäure, Aether und Baryt, isomerisch mit dem ätherschwefelsauren Baryt. Eine nähere Untersuchung macht die Existenz der Aethionsäure jedoch zweifelhaft. Es hat sich nämlich ergeben, daß der auf obige Art dargestellte äthionsaure Baryt eine bedeutende Portion weinschwefelsauren Baryt, ferner, wenn Aether zur Darstellung gewählt wurde, saures schwefligsauren Baryt und ein neues Barytsalz enthält, und daß reiner ätherunterschwefelsaurer Baryt übrig bleibt, wenn diese Beimischungen davon getrennt werden. Wenn nämlich der Baryt des äthionsauren Baryts durch Schwefelsäure ausgefällt und die Aethionsäure gekocht wird, so erhält man Alkohol, schweflige Säure, und die rückbleibende saure Flüssigkeit, mit kohlensaurem Baryt aufs neue gesättigt, liefert nun abgedampft zuerst Krystalle einer Doppelverbindung des neuen Barytsalzes mit ätherunterschwefelsaurem Baryt, und später reinen unterschwefelsauren Baryt. Das neue Barytsalz erscheint nach dem Umkrystallisiren in glänzenden Blättchen, dem chlorsauren Kali ähnlich, bedarf **40** Theile kochendes Wasser zur Auflösung und ist im Alkohol und Aether unlöslich. Im trocknen Zustande erhitzt, färbt es sich vorübergehend gelb, wobei sich Wasser, schweflige Säure und Schwefel entbinden, und ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt mit sehr wenig Schwefelbaryum im Rückstande bleibt. Es ist zusammengesetzt aus **2** At. Schwefel, **1** At. Kohlenst., **6** At. Wasserst., **7** At. Sauerstoff, **1** At. Baryt.

Wenn man wasserfreie Schwefelsäure und äther- und alkoholfreies ölbildendes Gas in einem passenden Apparate zusammenbringt, verbinden sie sich unter Wärmeentwicklung zu einer weißen krystallinischen Masse. Löst man diese in Wasser auf und neutralisirt die Flüssigkeit durch Baryt, so erhält man ein Salz, welches nach der Analyse isäthionsaure Baryterde war.

Der Aether verbindet sich mit der Phosphorsäure auf ähnliche Art wie mit der Schwefelsäure zu Aetherphosphorsäure. Diese Säure wird gebildet durch Einwirkung der geglühten oder ungeglühten Phosphorsäure von starker Syrupsconsistenz auf ihr gleiches Gewicht Alkohol von 95 PC., sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Mischung bis zu 80 erhitzt, als auch wenn man das Gemenge in einem Eisbade vornimmt, wo alle Erhitzung vermieden wird. Besitzt die Phosphorsäure ein spec. Gewicht von 1,2 oder darunter, so verändert sie den Alkohol nicht. Die Aetherphosphorsäure wird rein erhalten, wenn man die Mischung mit 8 Theilen Wasser verdünnt, und ebenso mit kohlensaurer Baryterde ꝛc. behandelt, wie die Aetherschwefelsäure. Man kann die verdünnte Säure zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt im luftleeren Raum concentriren, wo sie dann eine ölartige Consistenz besitzt, scharf sauer schmeckt und in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. Im verdünnten Zustande bleibt sie beim Kochen lange unzersetzt, im concentrirten Zustande aber erleidet sie in höherer Temperatur eine Zersetzung, indem sich anfangs ein Gemenge von Aether und Alkohol, später Kohlenwasserstoffgas, und zuletzt Spuren von Weinöl entwickeln; im Rückstande bleibt Phosphorsäure durch beigemengte Kohle schwarz gefärbt. — In sehr concentrirter Säure bilden sich kleine, sehr glänzende Krystalle, die durch eine Kälte von — 22° nicht vermehrt werden, vielleicht ein Aetherphosphorsäurehydrat. Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; sie zerlegt die kohlensauren Salze und coagulirt das Eiweiß, gleichviel, ob sie durch Einwirkung gewöhnlicher oder vorher geglühter Phosphorsäure auf den Alkohol erzeugt worden war.

Die ätherphosphorsauren Salze lassen sich am leichtesten durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsauren Salzen mit ätherphosphorsaurem Baryt darstellen. Nur das Kali- und Natrumsalz ist leicht auflöslich, die übrigen ätherphosphorsauren Salze sind entweder schwer oder in Wasser unauflöslich. Die meisten lösen sich jedoch in Alkohol. Beim Erhitzen werden sie nicht so leicht zersetzt, wie die ätherschwefelsauren Salze, und namentlich wird die ätherphosphorsaure Baryterde erst bei Rothglühhitze zersetzt.

Die Aetheroxalsäure wird gebildet, wenn man zur Auflösung des Oxaläthers (Oxalnaphtha s. 2. B. S. 89) nach und nach in kleinen Antheilen eine Auflösung von Aetzkali in Alkohol setzt, bis sich krystallinische Schuppen niederschlagen, welche ätheroxalsaures Kali sind. Zu viel Kaliauflösung verhindert die Bildung dieses Salzes, indem letzteres von Alkalien in oxalsaures Kali und Alkohol zerlegt wird. Um die Säure aus dem ätheroxalsauren Kali abzuscheiden, wird es, nach vorherigem Abwaschen mit Alkohol, im verdünnten Alkohol aufgelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, indem das schwefelsaure Kali aus der Flüssigkeit niederfällt, die Aetheroxalsäure aber darin aufgelöst bleibt. Reiner wird sie erhalten, wenn man sie mit kohlensaurer Baryterde sättigt und das krystallisirte und aufge-

löste Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Die Aetheroxalsäure kann nur im verdünnten Zustande dargestellt werden, indem sie leicht eine Zersetzung erleidet und nur in Verbindung mit Basen einige Beständigkeit erhält. Dampft man die Säure ab, so erhält man zuletzt nur Krystalle von Sauerkleesäure. Das Baryt- und Kalksalz läßt sich im Wasserbade abdampfen und krystallisiren. Kupferoxyd, mit der Säure in Berührung, zerlegt sie, indem sich oxalsaures Kupferoxyd bildet. Die Aetheroxalsäure ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 2 At. Oxalsäure.

Aetherweinsäure. Es ist schon im 1. B. S. 253 Erwähnung geschehen, daß der Alkohol der Weinsteinsäure die Eigenschaft, zu krystallisiren, raubt, und kürzlich hat Guerin Varry entdeckt, daß sich durch Einwirkung der Weinsteinsäure auf Alkohol, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme, Aetherweinsäure erzeuge. Man stellt die letztere aus dem ätherweinsauren Baryt dar, der erhalten wird, wenn man gepulverte Weinsteinsäure durch leichtes Aufkochen in ihrem gleichen Gewichte absoluten Alkohol auflöst, die Auflösung 6 Stunden lang auf 65—70 erwärmt, sie dann mit ihrem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, bei mäßiger Wärme mit kohlensaurer Baryterde sättigt, die von dem ausgeschiedenen weinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und erkalten läßt, wo sich der ätherweinsaure Baryt in Krystallen ausscheidet. Man löst hierauf letztern in Wasser, scheidet durch Schwefelsäure die Baryterde als Schwerspath aus und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme oder in der Leere. Die Aetherweinsäure ist fest, weiß, im Wasser leicht löslich, von süßem, ziemlich angenehmen Geschmack; sie krystallisirt in langen verschobenen Prismen, die an der Luft schnell feucht werden, zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Weinsäure; trocken erhitzt liefert sie Alkohol, Wasser, Essignaphtha und eine brennbare, dem Essiggeist ähnliche Flüssigkeit. Ihre Salze sind im Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Eines dieser Salze, das ätherweinsaure Kali, macht sehr häufig einen Bestandtheil des gewöhnlichen Weinsteins aus, und man hat Grund, zu vermuthen, daß in den meisten Weinen die Weinsäure in der Form von Aetherweinsäure vorhanden ist. Die Aetherweinsäure ist aus 2 At. Weinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser zusammengesetzt.

Die Traubensäure bildet eine ähnliche Verbindung. — Die neutralen Verbindungen des Aethers mit den Säuren sind in dem Artikel Naphtha (2. B. S. 69) abgehandelt worden.

Alcohol. (1. B. S. 291.)

Nach einer in den Annalen der Pharm. B. 29 S. 100 mitgetheilten brieflichen Notiz, ist das Geheimniß der geistigen Gährung enthüllt. Diese Enthüllung ist dem vortrefflichen Mikroscop zu verdanken, welches nach Angabe Ehrenbergs angefertigt wurde.

Mittelst dieses Instruments löst sich die mit Wasser zertheilte Bierhefe auf, in unendlich kleine Kügelchen, welche kaum $\frac{1}{800}$ Linie im Durchmesser haben, und in feine Fäden, die unverkennbar eine Art Eiweiß sind. Bringt man diese Kügelchen in Zuckerwasser, so sieht man, daß sie aus Eiern von Thieren bestehen; sie schwellen an, platzen, und es entwickeln sich daraus kleine Thiere, die sich mit einer unbegreiflichen Schnelligkeit auf die beispielloseste Weise vermehren. Man bemerkt an diesen Thieren einen Magen, Darmkanal, den Anus (als rosenroth gefärbten Punkt), die Organe der Urinsekretion deutlich. Von dem Augenblicke an, wo sie dem Ei entsprungen sind, sieht man, daß diese Thiere den Zucker aus der Auflösung verschlucken, sehr deutlich sieht man ihn in den Magen gelangen. Augenblicklich wird er verdaut und diese Verdauung ist sogleich und aufs bestimmteste an der erfolgenden Ausleerung von Excrementen zu erkennen. Mit einem Worte, diese Thiere fressen Zucker, entleeren aus dem Darmkanal Alkohol, und aus den Harnorganen Kohlensäure. Die Urinblase besitzt im gefüllten Zustande die Form einer Champagnerbouteille, im entleerten ist sie ein kleiner Knopf; man kann, nach einiger Übung, beobachten, daß sich in ihrem Innern eine Gasblase bildet, die sich bis ins 10fache vergrößert; durch eine Art von schraubenförmiger Drehung, welche das Thier durch ringförmig um die äußern Körpertheile gehende Muskeln nach Willkühr hervorbringen kann, wird die Entleerung der Blase bewirkt. Unaufhörlich sieht man nun aus dem Anus dieser Thiere eine specifisch leichtere Flüssigkeit in die Höhe steigen und aus ihren enorm großen Genitalien spritzt in sehr kurzen Zwischenräumen ein Strom von Kohlensäure.

Wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so hört die Gährung auf, dadurch, daß diese Thiere in der hohen Temperatur getödtet werden. Setzt man schweflige Säure, ein Übermaß von Alkohol, eine Mineralsäure oder Holzessig hinzu, so sterben sie ebenfalls und die Gährung wird dadurch unterbrochen. Besitzt die Flüssigkeit einen zu großen Zuckergehalt, so tritt bekanntlich die Gährung nicht ein. Dieß rührt daher, weil diese kleine Wesen in der dicken Flüssigkeit ihren Platz nicht oder nur mit großer Anstrengung wechseln können, sie sterben an Unverdaulichkeit in Folge eines Mangels an Bewegung. Wie groß die Verdauungskraft dieser Thiere ist, geht daraus hervor, daß nach Thenard 3 Theile Bierhefe (im trocknen Zustande) eine Zersetzung von 200 Th. Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken vermögen. Die Excremente dieser Thiere, welche in 18 Stunden entleert werden, wiegen also nahe 66 Mal so viel, als wie die Thiere selbst.

Merkwürdig ist der Einfluß des ätherischen Senföls auf diese Thiere; setzt man einige Senfkörner der gährenden Flüssigkeit zu, so sieht man augenblicklich ihre Lebhaftigkeit geringer werden, nach einigen Augenblicken sind sie wie leblos, aber nach einigen Stunden, namentlich bei Luftzutritt, erholen sie sich wieder, die Gährung beginnt mit ihrer früheren Lebhaftigkeit (schon im 1. B. S. 295 ist der gährungshemmenden Eigenschaft des Senföls gedacht worden). Diese Wirkung ist der des Anisöls sehr ähnlich, von dessen Geruch

die Flöhe bekanntlich Ohnmachten bekommen, die bis zur Verdunstung des Öls anhalten.

Die wichtige Frage, was diese Thiere von diesem mit nichts vergleichbaren Heißhunger nach Zucker eigentlich für ihren Körper assimiliren, ist ebenfalls im Klaren. Die früher erwähnten feinen Fäden von Eiweiß sind es, welche den Stickstoffgehalt dieser Thiere liefern, sie werden aufgenommen und assimilirt neben einer Portion Zucker.

Das merkwürdigste ist nun die chemische Zusammensetzung dieser Thiere. Bei der Analyse, wozu 0,4375 Grm. (der Zahl nach 50,000 Millionen) verwendet wurden, hat sich in übereinstimmenden Versuchen ergeben, daß sie die 4 Elemente in einem solchen Verhältniß enthalten, als beständen sie aus Eiweiß (nach der Analyse von Mulder), Aether und Kohlensäure. — Daraus erklärt sich denn auch nicht allein ihr ganzer Verdauungsproceß, sondern auch der bis jetzt so dunkle Umstand, was denn eigentlich aus der Hefe nach der Gährung wird. Sobald nämlich die Thiere keinen Zucker mehr vorfinden, so fressen sie sich gegenseitig selbst auf, was durch eine eigene Manipulation geschieht; alles wird verdaut bis auf die Eier, welche unverändert durch den Darmkanal hindurchgehen; man hat zuletzt wieder gährungsfähige Hefe, nämlich den Saamen der Thiere, der übrig bleibt. Die letzten Cadaver der Thiere zerlegen sich in Ammoniak und Spuren von Essigsäure. Dem Gewicht nach beträgt dieser Saamen zu Ende der Gährung etwas weniger wie am Anfang, was sich von selbst versteht.

Das Verhalten des Chlors, Jods und Broms zum Alkohol ist im 1. B. S. 307 beschrieben worden. Chlor und Brom zersetzen den Alkohol hauptsächlich dadurch, daß sie ihm Wasserstoff entziehen, an dessen Stelle dann Chlor oder Brom aufgenommen wird. Es entsteht hierbei Chloral und Salzsäure, oder Bromal und Bromwasserstoffsäure; eine diesen entsprechende Jodverbindung kennt man nicht; aus der Lösung des Jods in Alkohol fällt, wie am angeführten Ort bereits erwähnt wurde, Wasser das Jod aus, und mit der Zeit entsteht in der Auflösung Jodwasserstoffsäure. Enthält der Alkohol Wasser, so sind die Produkte sehr mannigfaltig; es bildet sich dann, außer dem Genannten, Aldehyd, Essigäther und sogenannter schwerer Salzäther. Wird durch warmen Alkohol trocknes Chlorgas geleitet, so ist die Zersetzung mit Entzündung begleitet; jede Blase verpufft mit röthlichem Lichte unter Absatz von Kohle; dasselbe geschieht im Sonnenlichte. Löst man Jod in Alkohol auf und setzt eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, bis die dunkelrothe Flüssigkeit entfärbt ist, so entsteht Jodkalium und Jodoform. Vermischt man chlorigsauren Kalk mit Alkohol oder gewöhnlichem Weingeist, so entsteht eine starke Erhitzung; man bemerkt den Geruch von Chloral und Chloroform, und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk, was man für ein Kalksalz einer eigenthümlichen Säure, einer Chlorweinsäure, irrthümlich genommen hat. Concentrirte Chlorsäure, mit Alkohol vermischt, veranlaßt unter heftiger Er-

hitzung, zuweilen bis zur Entzündung gehend, die Bildung von Essigsäure. Bromsäure verhält sich ähnlich; außer Essigsäure entsteht Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich Essignaphtha, wahrscheinlich auch Aldehyd. Salpetersäure verhält sich ähnlich, nur daß neben Aldehyd, Essigsäure und Salpeternaphtha und bei Überschuß von Salpetersäure niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs und eine schleimige, saure, beim Erhitzen sich leicht bräunende Substanz erzeugt wird, die nach und nach bei weiterem Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen in Sauerkleesäure übergeht (s. auch 2. B. S. 89). Die Produkte dieser Zersetzung sind demnach, die Salpeternaphtha und Aldehyd ausgenommen, die nämlichen, welche die meisten vegetabilischen Substanzen unter denselben Umständen liefern. — Wesentlich verschieden sind aber diese Produkte, wenn die Salpetersäure Silberoxyd oder Quecksilberoxyd gelöst enthält; in diesem Fall entsteht knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul (s. 1. B. S. 57 Knallsäure). Neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd kann, in Alkohol gelöst, gekocht werden, ohne daß sich knallsaures Silberoxyd bildet; leitet man aber in diese Flüssigkeit salpetrige Säure, so scheidet sich letztere Verbindung beinahe augenblicklich ab. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Knallsäure durch gegenseitige Zerlegung von Aldehyd mit einer Oxydationsstufe des Stickstoffs gebildet wird. — Die Entstehung der Knallsäure scheint hauptsächlich durch die Unauflöslichkeit ihrer Verbindungen mit Silberoxyd und Quecksilberoxydul bedingt zu seyn; Kupferoxyd oder andere Metalloxyde, welche lösliche knallsaure Salze bilden, veranlassen unter denselben Umständen die Bildung von andern Produkten, welche noch wenig untersucht sind.

Das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure und des Schwefelsäurehydrats zum Alkohol, wobei Aetherschwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure gebildet werden, ist im 1. B. bei dem Artikel Alkohol und Aether, so wie im vorhergehenden Artikel angeführt worden. Wenn man die Schwefelsäure mit 36 bis 54 PC. Wasser verdünnt und mit Alkohol vermischt, so entsteht in der Kälte keine Aetherschwefelsäure; kocht man aber die Mischung und neutralisirt sie noch warm mit kohlensaurem Baryt, so entsteht eine reichliche Menge von ätherschwefelsaurem Baryt.

Ein Gemenge von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat und Braunstein, bis zum anfangenden Aufwallen erhitzt, fährt nach der Entfernung des Feuers fort, unter Entwicklung von Kohlensäure heftig zu kochen, und liefert ein saures Destillat, in welchem Zusatz von Wasser schwere, ölige Tropfen abscheidet, die sich in reinem Wasser beim Erwärmen lösen und, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ätherschwefelsauren Baryt liefern, und demnach ätherschwefelsaures Aetherol sind. Digerirt man das Destillat bis zur Sättigung mit Chlorcalcium, so scheidet sich Aether ab, welcher aldehydhaltig ist. Das Destillat enthält ferner Essigsäure und wenig Ameisensäure. Eine Mischung von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein liefert bei der Destillation hauptsächlich Aldehyd (s. 1. B. S. 311).

Die Produkte, welche der Alkohol beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre liefert, sind im 1. B. S. 308 angegeben worden. Leitet man aber Alkoholdämpfe, gemengt mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, durch eine schwach glühende Röhre, so erhält man Kohlensäure, Essigsäure, Aldehydsäure, Wasser, und man bemerkt eine eigenthümliche, stechend widrig riechende, die Augen sehr angreifende Substanz. Dieselben Produkte werden übrigens in Davy's Lampe ohne Flamme gebildet.

Der Wirkung des Platinschwarz auf Alkohol ist schon an verschiedenen Orten dieses Wörterbuchs Erwähnung geschehen. Befeuchtet man Platinschwarz mit Alkohol, so wird es unter Bildung der eben erwähnten Produkte glühend, und gluht so lange fort, als noch Alkohol vorhanden ist. Wird aber diese starke Temperaturerhöhung vermieden, indem man anfänglich gewöhnlichen Brantwein nimmt und einen Apparat so vorrichtet, daß das Platinschwarz beständig von dem Alkohol befeuchtet bleibt, so sind die Produkte Aldehyd, Acetal, Essigsäure und Essignaphtha. Wenn die Wirkung des Platinschwarzes fortdauert, so geht auch das Acetal und der Aldehyd in Essigsäure über. Durch die Berührung des Alkohols mit Platinschwarz zieht letzteres unaufhörlich Sauerstoff an, und gibt denselben an den Wasserstoff des Alkohols ab. Die Bildung von Kohlensäure hat man bei dieser Oxydation nicht wahrgenommen.

Zur Aldehydbildung. (1. B. S. 310.)

Wenn man, wie Simon (Pogg. Ann. XLI. S. 658) beobachtet hat, Schwefeläther, um ihn auf Schwefelsäure zu prüfen, mit ⅔ seines Volums Wasser und etwas Salpetersäure in möglichst flachen Gefäßen im Sandbade kocht, so entweicht erst reiner Aether, sodann aber, wenn die letzten Mengen Aether verdampfen, verbreitet sich ein für Nase und Augen höchst reizender Geruch nach Aldehyd. Durch Salzsäure konnte kein Aldehyd erzeugt werden, wohl aber geschah die Bildung sehr vollkommen durch Vitriolöl, und zwar jedesmal, wenn das Sandbad, wo die Schale hingestellt werden sollte, schon sehr heiß war, also eine kräftige Einwirkung der Schwefelsäure von vorn herein stattfand, und wenn die Schwefelsäure möglichst unvermischt am Boden der Schale lagerte. Wenn sich das Aldehyd am stärksten entwickelt und man die Schale aus dem Sandbade nimmt, so verschwindet der Geruch sehr bald, dem des reinen Aethers Platz machend, aber bei erneutem Erhitzen wieder erscheinend. Es ist also eine gewisse Temperatur und der Zutritt des Sauerstoffs für diese Art der Aldehydbildung durchaus nothwendig, denn die Aldehydbildung erfolgte nicht, wenn Aether mit Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt wurde. Hält man über das Gefäß, woraus sich das Aldehyd entwickelt, ein Papier, stark mit Salmiakgeist befeuchtet, so entwickeln sich sehr dicke, weiße Nebel, die, an ein kaltes Gefäß schlagend, längere Zeit den pikanten Geruch erhaliren.

Fehling (Ann. d. Ph. 27 S. 319) bemerkte, daß sich bei der strengen Kälte des Winters 183⅞ in einer kleinen Flasche mit Aldehyd, die mehrere Wochen an einem Orte stand, wo die Temperatur selten über 0 stieg, viele lange, durchsichtige, eisartige, dem Pfeffermünzstearopten ähnliche Krystalle abgesetzt hatten, von denen die meisten schon bei einer nur wenig den Gefrierpunkt des Wassers übersteigenden Wärme schmolzen, einige wenige aber in festem Zustande zurückblieben, die bei 120 sich sublimirten ohne zu schmelzen. Letztere sind hart, zerreiblich, riechen schwach, und auf einem Uhrglas erhitzt, verdichten sich die gebildeten Dämpfe in der Luft zu ausnehmend feinen, schneeähnlichen, krystallinischen Flocken. Sie sind zusammengesetzt aus 54,511 Theilen Kohlenstoff, 9,054 Th. Wasserstoff, 36,435 Th. Sauerstoff. Die leicht schmelzbaren Krystalle unterscheiden sich in ihrem Verhalten von den vorigen sowohl wie von Aldehyd; der Geruch der geschmolzenen Masse ist dem des Aldehyds ähnlich, greift aber die Respirationsorgane nicht so sehr an, er ist mehr angenehm ätherisch, der Geschmack ist etwas brennend. In Wasser, Alkohol und Aether lösen sich diese Krystalle auf. Mit Kali wird die Flüssigkeit selbst bei längerer Erhitzung nicht gefärbt. Trocknes Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, verbindet sich nicht damit. Sie verbrennen, angezündet, mit blauer Flamme, und die Dämpfe, durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, geben brennbare Gase und eine wenig brenzlich riechende Flüssigkeit. Sie haben die nämliche Zusammensetzung wie das Aldehyd; es sind nämlich 3 Volumen des letztern zu einem verdichtet.

Die Aldehydsäure ist nach Liebig (1. B. S. 314) mit der Lampensäure höchst wahrscheinlich identisch. Connel (Pharm. C. Bl. 1838 S. 27) sucht diese Annahme zu widerlegen, er scheint aber Liebigs Arbeit gar nicht gekannt zu haben.

Ammoniacum. (1. B. S. 320.)

Zur Darstellung des Liq. Ammon. caust. empfiehlt Bucholz (Arch. d. Ph. XI. S. 231) die Anwendung eines eisernen Kolbens mit gläsernem Helm und verlängerter Röhre, welcher bis an den Hals im Sandbade steht. Man bringt in den Kolben ein Gemenge von 1 Pf. Salmiakpulver mit 1½ Pf. in Pulver gelöschten gesiebten Kalks, schlägt 2½ Pf. destillirtes Wasser vor und destillirt. Man erhält bei mäßigem Feuer gewöhnlich 3 Pf. reinen Salmiakgeist von dem in der Pharm. Bor. verlangten spec. Gewicht.

Über das Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, Natrium, Kupfer und Eisen und über die dabei entstehenden Produkte wird bei den treffenden Artikeln das Weitere bemerkt werden.

Diejenigen Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reduzirt werden, erleiden die nämliche Veränderung durch Ammoniakgas; es entwickelt sich dabei Stickgas, während sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff

des Oxyds Wasser bildet; in manchen Fällen entstehen hierbei auch Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Beim Zusammentreffen des Ammoniaks mit den Metalloiden entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei erhöhter wird dasselbe auf die Weise zerlegt, daß sich sein Wasserstoff mit dem Metalloide verbindet und der Stickstoff frei wird; so beim Zusammentreffen mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen, Phosphor. Bisweilen entsteht zugleich eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Metalloide; so beim Zusammentreffen mit Chlor (s. 1. B. S. 526), mit Jod (1. B. S. 354) unter geeigneten Umständen. Über glühende Kohlen geleitet, bildet es mit dem Kohlenstoff Blausäure (1. B. S. 49). — Gegen Chloride ist das Verhalten des Ammoniaks sehr merkwürdig, so bildet es mit Quecksilberchlorid ein Amid, das schon längst als weißer Quecksilbersublimat bekannt ist (s. 1. B. S. 828), mit vielen andern geht es chemische Verbindungen ein, dagegen wieder mit andern, und zwar oft ganz ähnlichen, keine Verbindung bewirkt werden konnte; so vereinigt sich dasselbe sehr leicht mit dem Strontiumchlorid, nicht aber mit dem Baryumchlorid. Es ist wahrscheinlich, daß diese Körper nicht einfache Verbindungen sind von unzersetztem Ammoniak mit unzersetztem Chlorid, sondern daß beim Zusammenkommen von Ammoniak mit Chlorschwefel, den Phosphorchloriden und andern, eine gegenseitige Zersetzung auf eine ähnliche Art stattfindet, wie bei dem Quecksilberchlorid. Wegen der großen Anzahl von Atomen, in welcher das Ammoniak in einige dieser Verbindungen eingeht, läßt sich schließen, daß das Ammoniak in diesen eine zweifache Rolle spielt; daß es nämlich zum Theil als Base wirkt, zum Theil die Stelle des Wassers vertritt. Daher entlassen viele dieser Verbindungen bei mäßigem Erwärmen das Ammoniak meist unverändert, während andere ganz oder doch theilweis unverändert sich verflüchtigen können. Im Zinnchlorid-Ammoniak, welches dem Salmiak so ähnlich ist, kann man sich den Wasserstoff im Salmiak durch Zinn ersetzt denken. Man erhält die Verbindungen des Ammoniaks mit den Chloriden, wenn man über diese trocknes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur so lange leitet, als Gewichtszunahme zu bemerken ist. — Es ist schon erwähnt worden, daß sich diese Verbindungen bei erhöhter Temperatur entweder unzersetzt (Aluminiumchlorid-, Zinnchlorid-, Quecksilberchlorid-Ammoniak) verflüchtigen, oder daß sie theilweis oder ganz zerlegt werden, indem Chlorid (so beim Silberchlorid-Ammoniak) oder auch Metall (so beim Titanchlorid- und Nickelchlorid-Ammoniak) zurückbleibt. Dieses letztere Verhalten hat darauf geführt, aus manchem Chloride, z. B. aus Titan- und Chromchlorid das Metall darzustellen, indem man nämlich über dieselben in erhöhter Temperatur anhaltend Ammoniak leitet.

Das Verhalten des Ammoniak gegen Bromide, Jodide und Cyanide ist im Allgemeinen dem Verhalten desselben gegen die Chloride ähnlich, nur wenige Verbindungen dieser Art sind aber bis jetzt dargestellt worden.

Wittstein (B. Rep. n. R. 7. S. 18) hat eine ausführliche Untersuchung über die Löslichkeit der in Wasser unlöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen angestellt, auf die ich hier nur hinweisen kann, da sie viel zu sehr in Einzelheiten gehen, um ausführlich mitgetheilt werden zu können.

Amylum. (1. B. S. 351.)

Die mit dem Namen Amidone bezeichnete innere Substanz der Stärkmehlkörner beträgt in der Kartoffel- und Getreidstärke 99½ PC.; die fehlenden ½ PC. bestehen in der äußern Hülle, welche nach Payen und Persolz (s. 1. B. S. 356) auch ein eigenthümliches Öl enthalten. Dieses Öl soll sich nach Payen im Kleister, im Brode wiederfinden, jedoch im Dextrin nicht vorhanden seyn, dagegen in den durch die Diastace abgeschiedenen Tegumenten und in dem Alkohol, womit die Stärke in der Kälte digerirt worden ist. Barry (Ann. de Ch. et de Phys. LXI. 76) erhitzte Kleister im Wasserbade auf 100° in einem Destillationsapparate. Das erhaltene Destillat war neutral, vom Geruch und Geschmack des Kleisters, wurde vom Jod nicht verändert, enthielt aber keine Spur von ätherischem Öl. Ebenso wenig wurde letzteres erhalten, als Kartoffelstärke mit chemisch reinem Alkohol wiederholt digerirt und die sämmtlichen Auszüge im Wasserbade destillirt wurden. Letztere enthielten blos ein wenig Chlorophyll und eine wachsartige Substanz. Das von Payen erhaltene Öl ist demnach in den Tegumenten nicht gebildet vorhanden, sondern bildet sich erst während der Gährung.

Das Amidon (Amidone) wird auf folgende Weise rein dargestellt: Man koche 1 Theil Stärke mit 100 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren einige Stunden lang und dampfe die klare filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab; oder man stoße Stärke in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem zusammenhängenden Brei an, der sodann mit kaltem Wasser ausgezogen und die erhaltene klar filtrirte Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird; oder man kann auch gewöhnlichen frischbereiteten Stärkekleister mit kaltem Wasser vertheilen und durch Filtriren und Abdampfen des Auszugs Amidon erhalten. — Reines Amidon, in dünnen Schichten eingetrocknet, bildet durchscheinende, elastische, zähe und leicht zerbrechliche Blätter; es ist geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in feuchter Luft zieht es 20—25 PC. Wasser an, schwillt auf und bleibt durchscheinend, elastisch und leicht zerbrechlich.

Das Amidon ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, aber sein Verhalten zum Wasser so eigenthümlich, daß eine Menge der widersprechendsten Ansichten daraus hervorgegangen sind. Es wird daher zweckmäßig seyn, auf dieses Verhalten hier nochmals zurückzukommen, damit manche im 1. B. S. 332 u. 335 erwähnte Angaben berichtigt werden können. Das Amidon quillt nämlich im kalten Wasser auf, sich darin in Gestalt von gallertartigen, durchsichtigen Flocken vertheilend, von so großer Feinheit, daß sie selbst durch

die feinsten Filter gehen. Die auf diese Weise erhaltene schleimige Flüssigkeit besitzt alle Eigenschaften einer wirklichen Auflösung, ohne es in der That zu seyn. Die Flüssigkeit, an der Luft oder im luftleeren Raume abgedampft, verliert, sich concentrirend, ihre schleimige Beschaffenheit nach und nach; zur Hälfte abgedampft, wird sie opalisirend, und auf ein Filter gebracht, geht sie nur äußerst langsam hindurch, während auf dem Filter eine Menge feiner, durchsichtiger Flocken zurückbleiben; bis zur Syrupsconsistenz gebracht und erkaltet, gesteht sie zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse. Wird diese Masse zwischen Leinwand gepreßt, so bleiben in dem Tuch eine Menge gallertartiger durchscheinender Flocken, die sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade wie vorher vertheilen, und die beim Pressen durchgelaufene klare Flüssigkeit liefert, concentrirt und erkaltet, neuerdings eine Gallerte, welche immer wieder die nämlichen Erscheinungen darbietet, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt. — Das durch Ausziehen von zerriebener Stärke mit kaltem Wasser bereitete Amidon vertheilt sich mit Wasser von 65—70° vollkommen zu einer klaren, durchscheinenden Flüssigkeit. Hängt man es aber, in Leinwand eingebunden, in ein Gefäß mit kaltem Wasser, so bleibt die größte Menge davon als gallertartige Masse in der Leinwand zurück, und man sieht, daß nur ein kleiner Theil seine vollkommene Zertheilbarkeit behalten hat. — Die feinen Flocken des aufgequollenen Amidons verlieren bei der Entfernung des Wassers durch Abdampfen theilweise ihre Fähigkeit, sich so zu vertheilen, daß sie eine Art von Auflösung bilden, ohne übrigens das Vermögen, Wasser aufzusaugen und damit gallertartig aufzuquellen, einzubüßen; sie erleiden eine Art von Gerinnung. Durch langes, anhaltendes Kochen wird das Amidon übrigens wesentlich geändert, und nimmt die Eigenschaften eines Gummi an.

Die besondern Erscheinungen, welche die Stärkearten bei Behandlung mit heißem Wasser darbieten, erklären sich leicht aus dem oben angeführten Verhalten des Amidons zum Wasser. Erwärmt man Kartoffel- oder Getreidstärke mit Wasser, so wird das Gemenge bei 65—70° dick und schleimig, und bei einer nicht zu großen Menge Wasser gesteht es nach dem Erkalten zu einer zähen oder zitternden, durchscheinenden oder undurchsichtigen, weichen Gallerte, zu dem sogenannten Stärkekleister; er ist ein Gemenge von mehr oder weniger aufgequollenem Amidon und den äußern, im Wasser unveränderlichen Hüllen der Stärkkörner. Vertheilt man den Stärkkleister in sehr vielem kalten Wasser und filtrirt, so fließen die feinsten aufgequollenen Amidontheilchen mit dem Wasser durch das Filter hindurch, und die gröbern Flocken bleiben als Gallerte auf dem Filter zurück. Kocht man 1 Th. Stärke in 100 Th. Wasser und läßt erkalten, so setzen sich in der Ruhe die gröbern unvollkommen vertheilten Flocken des Amidons mit den weißern Hüllen zu Boden, und die darüberstehende klare Flüssigkeit enthält die feinsten Flocken vertheilt, ohne, wie bemerkt, aufgelöst zu seyn. Wird Stärke mit wenig Wasser zerrieben, so dringt das Wasser, indem die äußern Hüllen zerrissen

werden, in das Innere der Stärkkörner ein, es lösen sich die aufgequollenen feinsten Flocken des Amidons ab, und zertheilen sich in dem Wasser.

Guerin Varry betrachtet die Stärkarten zusammengesetzt aus einer in kaltem und heißem Wasser vollkommen löslichen Substanz, die er Amidine (60,45 PC.) nennt, und aus einer unauflöslichen Materie, die sich in gallertartigen Flocken beim Abdampfen ꝛc. der Auszüge von Stärke und Stärkkleister abscheidet, und die durch das Amidine auflöslich gemacht würde; er nennt letztere Amidin soluble (39,53 PC.) Die gallertartigen Flocken, welche beim Kochen von Stärke mit viel Wasser sich beim Erkalten absetzen, betragen 2,94 PC. und werden von Varry mit dem Namen Amidin tégumentaire bezeichnet. Letzteres ist mit Amidin soluble isomerisch, bis auf die äußern Hüllen der Stärkkörner, welche damit gemengt sind. — Nach Payen enthält das bisher als wasserfrei angenommene Stärkmehl noch 1 At. Wasser, welches bei der Verbindung mit Bleioxyd abgegeben wird. Bei 140° getrocknetes Stärkmehl bestand aus 44,47 Kohlenstoff, 6,08 Wasserstoff und 49,23 Sauerstoff. Mit dem Namen einer Amidonlösung wird die klare, farblose Flüssigkeit bezeichnet, welche man erhält, wenn Stärke in vielem Wasser gekocht und filtrirt wird; nach dem oben Vorgetragenen bleibt es aber unentschieden, ob das, was hier Lösung genannt ist, in der That eine wahre Auflösung ist oder nicht. Das Verhalten der Stärklösung zu andern Stoffen ist im 1. B. S. 332 beschrieben worden. Sie wird auch durch Baryt- und Kalkwasser in dicken weißen Flocken gefällt, welcher Niederschlag sich bei Überschuß von beiden Erden und Zusatz von wenig Wasser wieder vollkommen auflöst. Beim trocknen Erhitzen von Stärke mit einem großen Überschuß von Kalk soll sich, nach Fremy, Essiggeist (Acetone) und ein anderer flüssiger Körper bilden, den er Metacetone nennt. Basisch essigsaures und basisch salpetersaures Bleioxyd geben mit Amidonlösung einen dicken weißen, im Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher 28 PC. Bleioxyd enthält. Setzt man der Amidonlösung vor der Vermischung mit basisch salpetersaurem Bleioxyd Ammoniak zu, so enthält der Niederschlag ungefähr gleiche Gewichtstheile Amidon und Bleioxyd. Eine Amidonlösung wird durch Alkohol in dicken Flocken coagulirt; nach der Entfernung des Alkohols ist das Amidon im Wasser wieder vollkommen vertheilbar.

Unter dem Namen Dextrin (s. 1. B. S. 334) wird in Frankreich das Produkt einer unvollkommenen Einwirkung von Gerstenmalz auf Kartoffelstärke in Gestalt einer durchsichtigen oder durchscheinenden Masse, oder als dicker Syrup, der als Nahrungsmittel ꝛc. dient, in den Handel gebracht. Neben Amidonzucker und Gummi enthält das Dextrin noch eine beträchtliche Portion unverändertes Amidon.

Das Flechten-Stärkmehl (1. B. S. 337), durch Auskochen des mit Kalilauge behandelten und ausgewaschenen isländischen Mooses, Fällen des Decocts mit Alkohol und Auswaschen mit Wasser und Alkohol darge-

stellt, hat mit dem Getreid-Stärkmehl gleiche Zusammensetzung. Ein wässeriges Decoct des mit Kali ausgezogenen isländischen Mooses wird von Jod stark gebläut, während das daraus auf die angegebene Weise gefällte Stärkmehl von Jod nicht verändert wird. Die blaue Färbung des Decocts verschwindet an der Luft von selbst. — Ein wässeriges Decoct des nicht vorläufig mit Kali behandelten Mooses wird von Jodtinktur braungrün; in verschlossenen Gefäßen erhält sich diese Färbung unverändert, an der Luft aber setzt sich ein gelbbrauner Niederschlag zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint rein blau. Jene blaugrüne Färbung war also das Resultat von gelb und blau, verunreinigt mit dem braungrauen Farbstoff des Moosdecocts. Eigenthümlich aber ist es, daß der gelbgefärbte Stoff sich nur an der Luft absetzt. — Wenn nun also auch im isländischen Moos offenbar auch gewöhnliches Stärkmehl vorkommt, so enthält doch die reine Moosstärke kein solches, da es durch das Abwaschen des mit Kali behandelten Mooses fortgegangen ist.

Das Inulin (1. B. S. 337) zeigte ebenfalls die Zusammensetzung des Stärkmehls. Reibt man ein Gemenge von Inulin und Stärkmehl mit Wasser ab, so wird die Flüssigkeit von Jod braungrün gefärbt und nach einiger Zeit setzt sich eine blaue Schicht Jodstärke und darüber eine gelbe Schicht Jodinulin ab. — Ein aus Inulin und Stärke bereiteter Kleister wird von Jod um so mehr ins Grüne fallend gefärbt, je mehr Inulin vorhanden ist.

Antimonium. (1. B. S. 358.)

Stellt man das Antimon aus dem Schwefelantimon mittelst Eisen dar (1. B. S. 359), so ist zur Abscheidung des Schwefeleisens von dem Metall, da das spec. Gewicht beider nur wenig verschieden ist, die Vorsicht nöthig, daß man zu Ende der Operation Weißglühhitze gibt, so wie, daß man genau das Verhältniß Eisen anwendet, welches zur Bildung des ersten Schwefeleisens erforderlich ist. Dies beträgt auf 100 Th. Schwefelantimon 42 Th. Eisen; nimmt man mehr, so entsteht eine Legirung von beiden Metallen, welche sich theils mit der Schlacke, theils mit dem Regulus mengt. Je feiner das Eisen vertheilt ist, desto schneller geht die Reduktion von statten und desto weniger Schwefelantimon verflüchtigt sich vor der Reduktion. Eine Verflüchtigung von Antimon ist dabei unvermeidlich, meistens beträgt der Verlust an Metall 17—22 PC. Roheisen ist zur Reduktion des Schwefelantimons untauglich, es verbindet sich nur sehr schwierig mit Schwefel, und bei seiner Anwendung bleiben Schlacke und Regulus gemengt mit einander. — Die Ausbeute an Metall wird vermehrt, wenn man bei der Reduktion Stoffe zusetzt, die sich mit dem Schwefeleisen zu verbinden vermögen und es specifisch leichter und schmelzbarer machen. Dahin gehören ganz vorzüglich die alkalischen Schwefelmetalle oder die Gemenge ihrer schwefelsauren Salze mit Kohle. Das Schwefelnatrium z. B. bildet mit Schwefeleisen eine in der Rothglühhitze leicht schmelzbare Verbindung, und wenn man eine Mischung

von Glaubersalz, Kohle, Schwefelantimon und metallischem Eisen zusammenschmilzt, so geht die Reduktion in einem gut ziehenden Windofen rasch und bei Rothglühhitze von statten. Es ist aber ein richtiges Verhältniß der Ingredienzien dabei nöthig, denn man verliert an Metall, wenn die Quantität des Schwefelnatriums eine gewisse Gränze übersteigt und die des Eisens nicht vermehrt wird. Das beste Verhältniß ist 100 Schwefelantimon, 42 metallisches Eisen, 10 wasserfreies schwefelsaures Natrum und 2¼ Kohle. Man erhält 60—64 PC. Metall. Im Großen läßt sich diese Operation auch in Reverberirofen bewerkstelligen. Je feiner Schwefelantimon und Eisen vertheilt sind, desto schneller geht das Schmelzen von statten. Anstatt des Schwefelnatriums kann man sich auch eines Gemenges von kohlensaurem Natrum mit Kohle zur Erreichung des nämlichen Zweckes bedienen. Ein Gemeng von 100 Schwefelantimon, 10 kohlensaurem Natrum, 1 Kohle und 42 Eisen gibt 62 PC. Metall, nur ist die Schlacke nicht so leichtflüssig und das Entweichen der Kohlensäure verursacht ein Aufblähen der Masse. Eisenoxyde, z. B. Hammerschlag, Spatheisenstein und Frischschlacke, lassen sich bei Zusatz passender Quantitäten Kohle und kohlensauren Natrums mit Vortheil zur Reduktion des Schwefelantimons benutzen.

Zur Darstellung eines reinen arsenikfreien Antimons, sind bereits im 1. B. S. 340 mehrere Vorschriften ertheilt worden. Liebig befolgt jetzt folgendes Verfahren: 16 Theile käufliches oder nach obigen Vorschriften dargestelltes metallisches Antimonium zerschlägt man in Stücke, mengt sie mit 1 Theil Schwefelantimon und 2 Theilen trocknem kohlensaurem Natrum und schmilzt das Gemenge in einem hessischen Schmelztiegel zusammen, es 1 Stunde lang im Flusse erhaltend. Man läßt den Tiegel alsdann kalt werden, zerschlägt ihn, sondert die Schlacke ab, zerstückelt den erhaltenen Regulus wieder, behandelt ihn wie vorhin mit 1½ Theilen kohlens. Natrum und läßt die Masse ebenfalls eine Stunde lang schmelzen. Auf die nämliche Weise behandelt man das Metall zum drittenmal mit 1 Th. kohlensaurem Natrum. Die Schlacke von der ersten Schmelzung ist dunkelbraun, nach der zweiten hellbraun, und nach der dritten hellgelb, beinahe zitronengelb oder gelblichweiß. Nach der dritten Schmelzung ist, nach Liebig, das Metall frei von Kupfer, Eisen, Schwefel und Arsenik.

Der Zusatz von Schwefelantimon bei dieser Reinigungsmethode hat den Zweck, die Metalle, welche man entfernen will, in Schwefelmetalle zu verwandeln; ihre Abscheidung beruht auf der Eigenschaft des Schwefeleisens und Schwefelkupfers, mit dem Natrum leichtflüssige Verbindungen zu bilden. Enthält das käufliche Metall kein Arsen, so tritt ein Theil des Sauerstoffs des Natrums an das Antimon, damit Antimonoxyd bildend, welches mit einer gewissen Portion Schwefelantimon sich mit der Schlacke vereinigt; enthält es aber Arsen, so tritt der Sauerstoff des alkalischen Oxyds an das Arsen; es wird kein Antimon oder verhältnißmäßig weniger oxydirt, und in der Schlacke findet man alsdann arsenigsaures und arsenicksaures Natrum. Von 100 Theilen unreinem Metall und 6¼ Th. Schwefelantimon erhält man

94 Theile reines Antimon. — Wenn der arsenhaltige Regulus, den man dieser Reinigung unterworfen, sehr viel Antimoneisen, also keinen oder wenig Schwefel enthält, so muß der Zusatz des Schwefelantimons vergrößert werden; man nimmt in diesem Fall 8 Theile Regulus antimonii, 2 Theile Schwefelantimon und 2 Theile kohlensaures Natrum. Ehe das Eisen nicht vollständig in Schwefeleisen verwandelt ist, läßt sich die Trennung des Arseniks nicht bewerkstelligen. Buchner (Rep. n. R. 8. B. S. 268) erhielt nach diesem Verfahren das Antimon erst nach der vierten Umschmelzung arsenikfrei; es war aber auch jetzt noch nicht absolut rein, denn als es in einem Porcellanmörser zerrieben und mit verdünnter Salpetersäure einige Tage lang digerirt wurde, fanden sich in der abfiltrirten Flüssigkeit Blei, etwas Kupfer und eine Spur Eisen. Übrigens betrug der Verlust an Metall 14 PC. Ist das Schwefelantimon bleihaltig, so ist es am besten, den Regulus daraus nach Berthiers Methode darzustellen, nach welcher man 100 Schwefelantimon mit 42 Eisenfeilspähnen, 10 trocknem Glaubersalz und 2 Kohlen zusammenschmelzen soll. Von 100 Theilen Schwefelantimon erhält man 60—62 Regulus, welcher dann erst nach Liebigs Methode völlig zu reinigen ist. Dagegen bemerkt aber Liebig (Ann. d. Ph. XXII. S. 53), daß ein bleihaltiges Schwefelantimon unter allen Umständen einen bleihaltigen Regulus liefert.

Liebig hat übrigens noch einige Vorsichtsmaßregeln bekannt gemacht (s. Ann. d. Ph. XXII. S. 58), um das Antimon in 2—3 Schmelzungen arsenfrei zu erhalten. Man muß erstens das Hineinfallen von Kohlenstaub oder Kohlenstückchen während des Schmelzens auf das sorgfältigste vermeiden, weil sonst die in den Schlacken befindliche Arsen- oder arsenige Säure wieder reduzirt und der Regulus, auch wenn er schon frei von Arsen wäre, wieder arsenikhaltig würde. (In Buchner's Versuchen wurde diese Cautele auch sorgfältig beobachtet.) — Der Regulus des Handels ist entweder bei Eisenüberschuß erhalten und enthält dann Antimoneisen und Schwefeleisen, oder bei Mangel an Eisen und dann enthält er noch Schwefelantimon und Schwefeleisen. Letzteres besitzt fast gleiches spec. Gewicht mit dem Antimon, bleibt daher mit dem Regulus leicht gemengt. — Die von Liebig beschriebene Methode ist vorzugsweise auf die Reinigung von Regulus Antimonii berechnet, welcher kein Antimoneisen enthält. Indessen kommt der antimoneisenhaltige Regulus auch sehr häufig im Handel vor; Buchner hatte einen solchen; daher der größere Verlust. — Reines Antimon verliert beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrum nicht merklich an seinem Gewicht, aber desto mehr, je unreiner es ist. Alles Schwefeleisen zieht sich in die Schlacke ein. Dieser Verlust wird, wenn der rohe Regulus Eisen oder Schwefelantimon enthält, zum Theil durch Antimon ersetzt, welches aus dem zugesetzten Schwefelantimon durch das Eisen oder aus dem Schwefelantimon durch überschüssiges kohlensaures Natrum abgeschieden wird. Diese Quantität beträgt 14—17 PC. Bei Beschreibung einer Methode handelt es sich, wie Liebig sagt, vor allem um das Princip der Methode; die Ausführung muß von den

Bearbeitern natürlich der verschiedenen Zusammensetzung des Materials angemessen modifizirt werden. Bei Reinigung eines Antimoneisen enthaltenden Regulus muß der Zusatz von Schwefelantimon, wie auch schon vor erwähnt wurde, in dem Verhältniß vergrößert werden, als der Eisengehalt steigt; doch läßt sich darüber kein bestimmtes Maaß geben. Hat man größere Mengen von rohem Regulus zu reinigen, so behandle man vorher eine Probe von ½ Pf. nach der Vorschrift; es wird sich dann leicht beurtheilen lassen, ob der Zusatz von Schwefelantimon vergrößert werden muß oder nicht. Hat man zu viel Schwefelantimon genommen, so kann man durch Schmelzung der Schlacke mit Kohle das Antimon, freilich mit viel Arsenik verunreinigt, wieder erhalten. Anthon (B. Rep. IX. S. 337) bemerkt noch, daß man die Schmelzung in keinem Graphittiegel vornehmen darf, denn beobachtet man diese Vorsicht nicht, so erhält man ein Antimon, was zwar beim Zerschlagen einen stark glänzenden Bruch zeigt, aber so viel Natrium enthält, daß es an der Luft sehr bald ein mattes Ansehen bekommt, einen starken alkalischen Geschmack besitzt und nach längerer Zeit auf seiner Oberfläche eine starke Auswitterung von kohlensaurem Natrum zeigt. Dieser Natriumgehalt entsteht durch die reduzirende Kraft des in der Graphittiegelmasse enthaltenen Kohlenstoffs auf das in der Mischung enthaltene kohlensaure Natrum, und es scheint, als werde durch die gleichzeitige Anwesenheit des Antimons die Reduktion des Natrums bei einem bedeutend niedrigen Hitzgrad bewirkt.

Das nach Wöhlers Angabe (s. 1. B. S. 341) gereinigte Antimon behält seinen ganzen Eisen- und Kupfergehalt, außerdem eine gewisse Quantität Kalium. Berzelius schmilzt feingepulvertes Antimon mit seinem halben Gewicht Antimonoxyd zusammen; in diesem Fall werden Arsen, Schwefel und die fremden Metalle, bis auf das Blei, wenn es bleihaltig war, durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt.

Der gereinigte Regulus Antim. ist silberweiß, ausgezeichnet glänzend, von kleinkörnigem, oder, wenn er schnell erstarrt ist, von großblättrigem Bruche. Auf der Kohle vor dem Löthröhr schmilzt er zu einer Kugel von glänzend reiner Oberfläche, und wenn man mittelst des Löthrohrs einen Luftstrom auf die glühende Kugel leitet, geht das Metall in dicken, weißen, völlig geruchlosen (?) Dämpfen weg und verbrennt vollständig, ohne daß die Mitwirkung der Flamme erforderlich ist. Läßt man eine Kugel des Metalls, nachdem es glühend gewesen ist, langsam auf der Kohle erkalten, so umgibt es sich nach dem Erstarren mit einem Netzwerk von feinen, ganz weißen oder perlweißen, perlmutterglänzenden Nadeln von Oxyd. Fällt aus einem Tiegel flüssiges glühendes Antimon von einer gewissen Höhe auf einen Tisch oder die Erde, so zertheilt sich das Metall in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Mit Salpeter verpufft, gibt es ein blendend weißes Antimonium diaphoreticum. Mit Salpetersäure gekocht, findet man in der Salpetersäure kein Eisen oder Kupfer. Den unreinen Regulus kann man, wie im 1. B. S. 343 angegeben worden ist, auf seine Beimischungen prüfen. Er schmilzt schwerer auf Kohle, die Kugel überzieht sich mit einer

Schlacke von Schwefeleisen oder andern Schwefelmetallen, wird matt und glanzlos und brennt nicht vor dem Löthrohr fort, wenn man die Flamme entfernt. Der Oxydanflug auf der Kohle ist nicht weiß, sondern mehr oder weniger gelb. In Beziehung auf den Arsenikgehalt bemerkt Liebig, daß man beim Schmelzen auf der Kohle vor dem Löthrohr noch τόδος desselben im Antimon durch den Geruch entdecken kann, daß aber bei fortgesetztem Schmelzen und Verbrennen des Antimons das Arsen nach und nach verflüchtigt wird, daß es zuletzt einen geruchlosen Rauch von sich gibt. Buchner überzeugte sich, daß, wenn man das arsenhaltige Antimon auf der Kohle in guter Reduktionsflamme schmilzt, anfangs auch kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden kann, besonders wenn von diesem Metall nur sehr wenig vorhanden ist, daß aber beim Entfernen der geschmolzenen Metallkugel aus der Löthrohrflamme meistens erst nach einigen Augenblicken der Lufteinwirkung ein weißer Rauch aufzusteigen beginnt, woran man dann den Arsengeruch wahrnehmen kann. Übrigens hat man bei der Prüfung des Metalls auf Arsenik darauf Bedacht zu nehmen, Stücke aus dem Innern des Regulus zu wählen, indem man alle Unreinigkeiten wieder findet, wenn Theile von der Aussenseite, die nicht vollständig von der Schlacke befreit sind, einer Untersuchung unterworfen werden.

Zu Vitrum antimonii. (1. B. S. 345.)

Werner (Ann. d. Ph. 27. S. 89) gibt zur Bereitung des Spießglanzglases folgende Vorschrift: Gestoßenes und durch ein feines Haarsieb geschlagenes Schwefelantimon wird auf die Platte eines liegenden Reverberirofens 2 Finger hoch aufgetragen und gelindes Feuer gegeben, während das Pulver immerwährend umgerührt wird, mittelst einer siebförmig durchlöcherten Krücke. Das Feuer ist so zu leiten, daß die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure immer mäßig dampft, und ohne daß der Schwefel sich entzündet. Geschieht letzteres, so muß durch eiliges Versperren der Züge und Wegnahme des Feuers die Temperatur vermindert werden; tritt aber der Fluß dennoch ein, so ist die klumprige oder geschmolzene Masse noch heiß aus dem Ofen zu nehmen, neuerdings zu stoßen und einer nochmaligen Operation zu unterwerfen. Beim Erkalten hängt das geschmolzene Schwefelantimon der Eisenplatte so fest an, daß die Masse auch mit dem Meißel zu trennen ist. Wenn die Arbeit einen guten Fortgang hat, so steigert man, wenn sich die Dämpfe der schwefligen Säure vermindern, die Temperatur bis zur gelinden Rothgluth, die Masse darin so lange unterhaltend, als sich noch schweflige Säure entwickelt. Man läßt jetzt den Ofen durch kurze Zeit auskühlen, krückt dann die aschgraue antimonige Säure heraus, trägt eine neue Quantität gestoßenen Schwefelantimons ein und verfährt wie früher. Das Schmelzen der antimonigen Säure mit Schwefelantimon unternimmt man am besten in mäßig großen hessischen Schmelztiegeln, um durch beschleunigte Schmelzung dem Verbrennen des Schwefels vorzubeugen; man läßt

den bedeckten Tiegel so lange in der Gluth, bis die Masse ruhig mit spiegelnder Fläche fließt, und gießt auf eine Marmorplatte oder blankes Kupferblech aus, stellt den ausgeleerten Schmelztiegel gleich in die Gluth zurück, trägt eine neue Quantität der Mischung ein, und fährt auf diese Art fort, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Spießglanzglases erzeugend. Das geschmolzene Produkt zerspringt beim Erkalten in größere Stücke, die man nach Belieben in kleinere zerbricht. Es folgen 4 verschiedene quantitative Verhältnisse, wodurch 4 verschiedene Farbennüancen des Spießglanzglases erzeugt werden.

1.) 100 antimoniger Säure mit 6,69 Schwefelantimon geschmolzen, geben ein dunkel hyacinthrothes, durchscheinendes Glas von glasartigem Bruch. 2.) 100 antimonige Säure mit 5,28 Schwefelantimon geben ein sehr schönes, durchsichtiges, hyacinthrothes Glas. 3.) 100 antimonige Säure mit 4,39 Schwefelantimon geben ein gelblichrothes, durchscheinendes Glas. 4.) 100 antimonige Säure mit 3,35 Schwefelantimon geben ein röthlichgelbes, durchsichtiges Glas. Nach Berzelius soll der Bruch von gutem Vitrum antimonii nicht glasartig, sondern krystallinisch seyn; mehrere Versuche, es so zu erhalten, schlugen Werner fehl. — Noch ist zu bemerken, daß nach diesen Angaben leicht ein anderes Produkt erzielt werden könnte, da der Erfolg einzig und allein durch die antimonige Säure bedingt wird; enthält sie noch Schwefelantimon, so wird die Menge des zuzusetzenden vermindert; einige Versuche im Kleinen ausgeführt, würden über das richtige Verhältniß am besten belehrend seyn.

Antimonium diaphoreticum. (1. B. S. 351.)

Über Darstellung der Antimonsäure zum arzneilichen Gebrauch hat Storch (s. Archiv der Pharm. 14. S. 96) Erfahrungen mitgetheilt. Er erwähnt, daß eigentlich der Rechnung nach zur vollkommenen Oxydation von 1 Th. Schwefelantimon 2½ Th. Salpeter hinreichen (ein Verhältniß, das schon Neumann, Wiegleb u. a. m. beobachteten) und daß die Ausbeute an Antimonsäurehydrat dem Gewicht des Schwefelantimons gleich seyn müsse. Durch unvollständige Verbrennung, Verflüchtigung von Antimonoxyd, Verunreinigungen sowohl des Antimons, als des Salpeters u. s. w. wird jedoch die Ausbeute um ⅛ veringert und es erscheint rathsam, lieber 3 Th. Salpeter zu nehmen. Je nachdem übrigens die Menge des Salpeters größer oder geringer ist, und man Antimonmetall oder Schwefelantimon anwendet, ändert sich bekanntlich auch die Zusammensetzung des Antim. diaphor. non ablut. Sein Verfahren zur Darstellung des Antimon. diaphoret. album weicht darin von dem, welches die Preuß. Pharm. vorschreibt, ab, daß Schwefelantimon und daher auch roher Salpeter genommen und die verpuffte Masse nicht blos in saures Wasser eingetragen, sondern auch das abgesetzte Pulver zu vollständigerer Oxydation und Entfernung des Kalis mit Salpetersäure digerirt wird. Käufliches Schwefelantimon, welches Eisen und Arsen enthält, kann

zwar nicht zur Bereitung eines Ant. diaph. non ablut. angewendet werden, liefert aber sehr gut reine Antimonsäure.

1 Theil fein gepulvertes Schwefelantimon und 3 Th. krystallisirter geschmolzener und gepulverter Salpeter werden gemengt, nach und nach verpufft und diese Masse noch eine Zeitlang geschmolzen. Die noch heiße Masse wird löffelweise in reines, mit Salpetersäure angesäuertes Wasser eingetragen und das Ganze, unter öfterm Bewegen des Inhalts, auf einige Stunden in Digestion gestellt. Reagirt nach dieser Zeit die Flüssigkeit alkalisch, so wird sie noch angesäuert und die Digestion fortgesetzt, röthet sie aber Lakmus, so wird sie vom Sedimente abgegossen und bei Seite gestellt; sie kann nachher mit kohlens. Kali abgestumpft, abgedampft und auskrystallisirt werden, wobei, wenn es der Mühe lohnt, der Salpeter von dem Duplikatsalze geschieden werden kann. Das zarte Pulver wird nun mit verdünnter Salpetersäure zur Consistenz eines Breies angerührt und bis zur Trockne digerirt; entwickelt sich auch beim Zusatz von etwas Salpetersäure kein salpetrigsaurer Dampf mehr, so wird der Brei mit mehr Wasser verdünnt, stehen gelassen, die über dem abgesetzten Pulver stehende Flüssigkeit abgegossen, das Pulver hinreichend abgewaschen, und zuletzt das Ganze auf ein dichtes Colatorium gegeben. Das Präparat wird getrocknet, zerrieben und aufbewahrt. Die Ausbeute an Antimonsäure beträgt ⅔ des angewendeten Schwefelantimons.

Schwefelantimon. (1. B. S. 355.)

Das Schwefelantimon ist eisengrau, das natürliche grauschwarz, von metallischem Glanz; das alkoholisirte Pulver besitzt, auf Papier gestrichen, eine schwarzrothe Farbe; es ist etwas schwerflüssiger, als das Metall. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas entschwefelt. — Das im Handel vorkommende Schwefelantimon unterscheidet sich nur wenig in seinen äußern Eigenschaften von dem reinen künstlich dargestellten, es gibt aber gewöhnlich kein rothschwarzes, sondern ein schwarzes Pulver. Wenn natürliches Schwefelantimon in einer Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt und schnell in kaltes Wasser geworfen wird, so gibt es, fein zerrieben, ein rothbraunes Pulver, während der nämliche Körper, ohne diese Behandlung erlitten zu haben, unter allen Umständen ein schwarzes Pulver liefert.

Auf nassem Wege wird Schwefelantimon erhalten, wenn man gewöhnlichen officinellen Kermes mit einer kochenden Auflösung von Weinsteinsäure behandelt, welche ihm seinen Gehalt an Oxyd und Kali entzieht und reines Schwefelantimon zurückläßt. Aus den sogenannten oxydfreien Kermesarten (1. B. S. 560), welche Verbindungen von Schwefelantimon mit Schwefelkalimetallen sind, bleibt Schwefelantimon zurück, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und sorgfältig ausgewaschen werden. Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelantimon besitzt eine schöne, lebhafte, kermesbraune Farbe, stellt ein leichtes, lockeres, nicht krystallinisches Pulver dar,

welches sich in der Wärme in kohlensauren Alkalien vollkommen löst; gibt auf Papier gestrichen einen rothbraunen Strich; verliert bei 100° alles hygroskopische Wassur; trocken erhitzt, schmilzt es ohne Gewichtsverlust zu gewöhnlichem Schwefelantimon zusammen; ist geschmack- und geruchlos; verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper zu Oxyd und antimoniger Säure; mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung, wird es schwarz, krystallinisch, und geht mit diesem Farbenwechsel aus dem amorphen Zustande in den des gewöhnlichen krystallisirten Schwefelantimons über. Wenn es mit Weinsteinsäure in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es ein alkalisches Schwefelmetall, und wenn die weinsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas einen feuerrothen Niederschlag gibt, so war ihm Antimonoxyd beigemischt.

Dieses Präparat besitzt auf den Organismus eine ähnliche, obwohl ungleich stärkere Wirkung, als das gewöhnliche schwarze Schwefelantimon; beide verhalten sich zu einander, wie Schwefelmilch zu Schwefelblumen.

Antimonschwefelhydrat wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Brechweinstein oder in die eines andern Antimonoxydsalzes Schwefelwasserstoffsäure leitet. Es entsteht ein feuerrother Niederschlag von flockiger Beschaffenheit, der von dem vorigen durch einen constanten Wassergehalt verschieden ist. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hat man dieses Hydrat vollkommen rein.

Es ist zwar schon im 1. B. beim Artikel Antimonium von dem Verhalten der Alkalien gegen Schwefelantimonium die Rede gewesen; da jedoch daselbst Manches nicht so ausführlich abgehandelt wurde, als es die Wichtigkeit des Gegenstands erfordert, so halte ich für zweckmäßig, das hieher Gehörige aus Liebig's Handwörterbuch der Chemie 1. B. S. 439, wo dieser Gegenstand sehr umfassend bearbeitet worden, noch nachzutragen.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelantimon löst sich schon in der Kälte vollkommen in den Ätzlaugen auf, wenn es, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, damit zusammengebracht wird. Die Auflösung nennt Liebig vollkommene Auflösung. Diese Auflöslichkeit hat aber eine bestimmte Gränze. Bringt man dagegen mehr Schwefelantimon mit der Lauge zusammen, als in der Kälte aufgelöst werden kann, so wird dieser Überschuß zersetzt, und nur eins der Produkte dieser Zersetzung geht in die Auflösung ein, die Liebig unvollkommene Auflösung nennt; es bleibt ein körnig krystallinischer, gelber Rückstand, der aber verschwindet, wenn er wiederholt mit neuer Lauge digerirt wird. Die Zersetzungsprodukte sind nun folgende: Das Alkali gibt seinen Sauerstoff an einen Theil des Schwefelantimons ab, sich mit seinem Schwefel verbindend; es entsteht dadurch auf der einen Seite Schwefelalkalimetall, auf der andern Antimonoxyd; gegen 1 At. Antimonoxyd bilden sich 3 At. der ersten Schwefelungsstufe des Alkalimetalls. Schwefelkalium löst Schwefelantimon in beträchtlicher Menge auf, und Antimonoxyd bildet mit freiem Alkali eine in Wasser, namentlich aber in schwachen Alkalilaugen, lösliche Verbindung. Die vollkommene Auf-

lösung enthält demnach, neben freiem Alkali, alles in Wirkung tretende Schwefelantimon in der Form von einer Verbindung von 3 At. Schwefelkalium und 1 At. Schwefelantimon und einer Verbindung von 1 At. Antimonoxyd mit Kali. — Die Auflöslichkeit des Schwefelantimons wird nun begrenzt durch die Auflöslichkeit des Antimonoxyds in der vorhandenen Ätzlauge. Ist diese mit Antimonoxyd-Alkali gesättigt und wird derselben mehr Schwefelantimon zugesetzt, so geht die Zersetzung desselben durch das vorhandene freie Alkali wie vorher von statten, nur mit dem Unterschied, daß das neugebildete Antimonoxyd sich nicht auflösen kann; es bleibt ein Rückstand, welcher ein Gemenge ist von zwei Verbindungen, nämlich von Antimonoxyd-Alkali und Antimonoxyd-Schwefelantimon. Dieses Gemenge ist der im 1. B. S. 347 beschriebene Crocus antimonii. Das auf Kosten des überschüssig zugesetzten Schwefelantimons neugebildete Schwefelkalium geht aber in die Auflösung ein, und mit ihm eine neue Portion Schwefelantimon. Die Flüssigkeit, welche oben unvollkommene Auflösung genannt wurde, enthält demnach, bei gleichem Volumen und Concentration, die nämliche Quantität Antimonoxyd-Alkali, wie die vollkommene Auflösung; sie enthält aber eine größere Menge Schwefelkalium und mehr Schwefelantimon. Aus der vollkommenen Auflösung wird durch Säuren Antimonschwefelhydrat gefällt, ohne daß eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas dabei statt findet. Dieß rührt daher, daß die Schwefelmenge des Schwefelkaliums genau entspricht dem Sauerstoffgehalt des Antimonoxyds; beide befinden sich in der Flüssigkeit neben einander. Durch den Zusatz einer Säure muß mithin das Schwefelkalium zerlegt werden in Alkali und in eine Quantität Schwefelwasserstoff, welche genau hinreicht, um mit dem Antimonoxyd Wasser und Schwefelantimon zu bilden. — Die unvollkommene Auflösung (s. 1. B. S. 361), verhält sich anders. Es fällt zwar ebenfalls auf Zusatz einer Säure Schwefelantimonhydrat nieder, zugleich entwickelt sich aber auch eine reichliche Menge Schwefelwasserstoffgas; dieß kann natürlich nicht anders seyn, da das zur Reduktion desselben erforderliche Antimonoxyd bei der Bildung dieser Auflösung als Crocus zurückbleibt. — Werden die beiden Auflösungen des Schwefelantimons im konzentrirten Zustande mit kohlensaurem Ammoniak oder mit doppelt-kohlensauren fixen Alkalien versetzt, so erhält man, wie ebenfalls schon S. 362 1. B. erwähnt worden, einen schmutzig braunen, gallertartigen Niederschlag, bestehend aus 3 At. Schwefelantimon und 1 At. Schwefelkalium oder Natrium, und es bleibt in der Flüssigkeit Schwefelkalium oder Natrium zurück. Es findet ferner eine Zersetzung des Antimon-Alkalis statt, von welchem der größte Theil niederfällt, wenn durch den Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes das ätzende Alkali in einfach kohlensaures übergeht. Die Abscheidung des Antimonoxyds wird aber nicht ausschließlich von dem Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes bewirkt, sondern da das Antimonoxyd eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu Schwefelantimon besitzt, mit dem es Verbindungen in festen Verhältnissen bildet, so erfolgt bei der Abscheidung beider aus der nämlichen Flüssigkeit eine partielle Zersetzung des Schwefelan-

timon-Schwefelalkalimetalls, in der Art, daß ein Theil des letztern vertreten wird durch Antimonoxyd. Es muß einleuchten, daß der bei der Zersetzung der vollkommenen Auflösung mit doppelt-kohlensauren Alkalien erhaltene Niederschlag mehr Oxyd enthält, als bei der unvollkommenen; denn die letztere enthält, im Verhältniß zum aufgelösten Schwefelantimon, von Anfang an weniger Oxyd. Einfach kohlensaure Alkalien lassen die genannten Schwefelantimon-Auflösungen ungetrübt, nach einiger Zeit erhält aber die Mischung eine gallertartige Beschaffenheit; eben so wird die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung beim Verdünnen mit Wasser häufig in eine braune Gallerte verwandelt. Die vollkommene Auflösung absorbirt an der Luft mit Begierde Sauerstoffgas; es scheiden sich dann daraus nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäßes weiße Krystalle von antimonigsaurem Alkali aus; doppelt kohlensaure Alkalien geben jetzt keinen Niederschlag mehr, aber Säuren fällen daraus Goldschwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei oxydiren sich von den in der Auflösung enthaltenen 3 At. Schwefelkalium 2 At. Kalium, und diese geben ihren Schwefel an das aufgelöste Schwefelantimon ab, dieses in die höchste Schweflungsstufe versetzend. Bis zu dem Zeitpunkt, wo sich diese Verbindung gebildet hat, geht der Sauerstoff an das Alkalimetall; man bemerkt kein antimonigsaures Alkali; nachdem aber alles Antimonsulfür in Antimonpersulfid verwandelt ist, tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Antimonoxydkali; das Oxyd geht in antimonige Säure über.

Daß sich bei Behandlung des Schwefelantimons mit Ätzlauge in der Wärme mehr Schwefelantimon auflöst, ist im 1. B. S. 361 gesagt worden. Da dieser Überschuß des Schwefelantimons aber in der Kälte nicht aufgelöst bleiben kann, so fällt solches beim Erkalten der Flüssigkeit heraus. Die Neigung des Schwefelantimons, sowohl mit dem Schwefelkalimetall als auch mit dem Antimonoxyd eine Verbindung einzugehen, veranlaßt aber eine partielle Zersetzung der aufgelösten Stoffe in der Art, daß ein Theil des sich ausscheidenden Schwefelantimons sich mit Schwefelkalium, ein anderer mit Antimonoxyd verbindet. Dieser Niederschlag ist demjenigen ähnlich zusammengesetzt, welcher beim Zusatz von doppelt-kohlensaurem Alkali zu der in der Kälte bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Ätzkali gebildet wird. Versetzt man die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Alkali, so erhält man einen neuen Niederschlag, der kein Antimonoxyd mehr enthält, sondern nur aus Schwefelantimon in Verbindung mit Alkalisulfür besteht. Alle zeither erwähnten Niederschläge ändern sich in ihrer Zusammensetzung bei lange dauernder Behandlung sowohl mit kaltem als auch mit kochendem Wasser. Den antimonoxydhaltigen entzieht das Wasser fortwährend Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali; zuletzt bleibt Antimonsulfür von dunkler Farbe. — Das gewöhnliche Schwefelantimon verhält sich gegen kaustische Alkalien absolut wie das auf nassem Wege dargestellte, nur daß es, seiner Beschaffenheit wegen, weniger leicht aufgelöst wird, und daß in der Kälte unter allen Umständen Crocus zurückbleibt.

Das Schwefelantimon schmilzt mit den kohlensauren Alkalien in allen Verhältnissen zusammen, es entwickelt sich dabei die Kohlensäure unter Aufschäumen, und nie entsteht bei der vorgehenden Zersetzung eine Oxydationsstufe des Schwefels; stets wird hierbei auf der einen Seite ein alkalisches Schwefelmetall und auf der andern Antimonoxyd gebildet; die Mischung enthält beide in Verbindung mit überschüssigem Schwefelantimon und Alkali. Man nennt diese Verbindungen Antimonlebern, Spießglanzlebern, Hepar Antimonii (s. 1. B. S. 359). Sie unterscheiden sich jedoch von der durch Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter (s. 1. B. S. 347) erhaltenen, gleichfalls Spießglanzleber genannten Masse in ihrer Zusammensetzung. Je nach der Menge des vorhandenen kohlensauren Alkalis bedarf die Mischung einer höhern Temperatur zum Schmelzen, und der Unterschied der Temperatur allein bedingt eine Verschiedenheit der Produkte. Die Spießglanzlebern werden frei von Oxyd erhalten, wenn schwefelsaure Alkalien mit Schwefelantimon und Kohle, oder kohlensaure Alkalien mit Schwefel, Schwefelantimon und Kohle zusammengeschmolzen werden.

Alle diese Antimonlebern sind schmelzbar, an der Luft zerfließlich oder unveränderlich, je nach der Menge des alkalischen Schwefelmetalls, was mit Schwefelantimon verbunden ist; sie sind im Wasser mehr oder weniger löslich, wenn das Gewichtsverhältniß des Schwefelantimons zu Alkalisulfür kleiner ist, wie 2:1; sie sind unlöslich, wenn das erstere größer ist.

Eine Mischung aus 4 Th. Schwefelantimon und 1 Th. kohlensaurem Alkali gibt eine leichtflüssige Leber, welche in Wasser nicht löslich ist. Bei einem Verhältniß von 2 Th. kohlens. Alkali auf 1 Th. Schwefelantimon erfordert die Mischung zum Schmelzen eine starke Rothglühhitze; es scheiden sich nach dem Erkalten 12 PC. metallisches Antimon ab und die hellbraune Antimonleber ist vollkommen auflöslich im Wasser. Die Abscheidung des Metalls beruht auf der Zersetzung des in der Masse befindlichen Antimonoxyd-Alkalis, welches hierdurch in antimonigsaures Salz übergeht. Bei Verhältnissen, welche zwischen beiden angegebenen liegen, ist die Mischung weniger strengflüssig; bei gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali scheiden sich nur 5 PC. Metall ab, bei 2½ Th. des ersteren und 1 Theil des anderen bemerkt man keine Abscheidung. In dem Verhältniß, als die Menge des Schwefelantimons in diesen Mischungen zunimmt, wird die gebildete Antimonleber weniger auflöslich im Wasser. Der unauflösliche Rückstand enthält das überschüssige Schwefelantimon, verbunden mit einer Portion des alkalischen Schwefelmetalls und mit Oxyd, er ist von derselben Beschaffenheit, wie der auf nassem Wege dargestellte Crocus, enthält aber in den meisten Fällen mehr Schwefelantimon.

Im geschmolzenen Zustande sind die Antimonlebern schwarz oder schwarzbraun, krystallinisch; ihre Auflösungen, mit gepulvertem Schwefelantimon gekocht, lösen eine neue Quantität davon auf, welche sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelantimon mit dem Alkalisulfür, abscheidet.

Aus diesen Auflösungen schlagen Säuren Schwefelantimon auf nassem Wege nieder (s. oben); gegen doppelt kohlensaure Alkalien und gegen einfach kohlensaure Alkalien verhält sie sich der Auflösung des Schwefelantimons in Ätzlauge ähnlich.

Das Verhalten des Schwefelantimons zu kohlensauren Alkalien auf nassem Wege ist im 1. B. S. 358 erörtert worden. Es erfolgt, wie dort angegeben, keine Auflösung des Schwefelantimons in den kohlensauren Alkalien in der Kälte, sie erfolgt aber in der Wärme vollkommen; bei dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimon leicht, bei gewöhnlichem schwierig. Die heiße Auflösung, wenn sie bei Abschluß der atmosphärischen Luft gemacht ist, enthält dieselben Produkte, wie die kalte vollkommene Auflösung des Schwefelantimons in kalter Kalilauge, sie trübt sich beim Erkalten und setzt einen Niederschlag ab, der die nämliche Beschaffenheit besitzt, wie der Niederschlag, welcher durch Zusatz von doppelt kohlens. Alkali aus der kalten vollkommenen Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Ätzlauge abgeschieden wird. Er ist daher nicht blos, wie es im 1. B. S. 358 heißt, aus Schwefelantimonhydrat und Schwefelalkalimetall zusammengesetzt, sondern er enthält auch Schwefelantimon-Antimonoxyd beigemengt. Die über demselben stehende Flüssigkeit enthält dann auch eine gewisse Portion Schwefelalkalimetall. Wird aber die Auflösung des Schwefelantimons in heißem kohlensaurem Alkali bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht, so wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs die Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Niederschlags geändert. Es tritt nämlich der schon am angeführten Ort beschriebene Erfolg in der Art ein, daß von dem vorhandenen Schwefelnatrium sich ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt, und dieser seinen Schwefel an eine Portion des aufgelösten Schwefelantimons absetzt, welches hierdurch in Antimonpersulfid übergeht. Beim Erkalten bleibt dieses Persulfid (Goldschwefel) in Auflösung, und es erfolgt folgende Zersetzung: Die Menge des Antimonoxyds ist dieselbe geblieben, die des Schwefelantimons hat sich aber um diejenige Quantität, welche in Auflösung bleibt, vermindert. Die Menge des Schwefelnatriums hat ebenfalls abgenommen, denn ein Theil davon hat sich oxydirt. Die Menge des vorhandenen Antimonoxyds reicht jetzt nicht allein hin, um alles Schwefelalkalimetall in seiner Verbindung mit dem niederfallenden Schwefelantimon zu ersetzen, sondern es bleibt noch eine gewisse Portion Antimonoxyd-Alkali frei in der Flüssigkeit; es fällt eine Verbindung nieder von Schwefelantimon-Antimonoxyd, und dieses ist der eigentliche medizinische Kermes; meistens ist er gemengt mit kleinen Portionen Antimonoxyd-Alkali.

Der Kermes minerale sollte stets nur auf dem nassen Wege durch Kochen des Schwefelantimons mit Auflösungen von kohlensauren Alkalien dargestellt werden, wobei man die im 1. B. S. 357 angegebenen Methoden befolgen kann. Ein Kermes von ausgezeichneter Schönheit und constanter Zusammensetzung wird auf folgende Weise (Liebig's Wörterbuch S. 426) erhalten: 6 Theile feingepulvertes Schwefelantimon werden mit einer Auflösung

von 6 Theilen Ätzkali in 180 Th. Wasser oder mit 24 Theilen einer Kalilauge von 1,25 sp. Gew. und 168 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht. Die Auflösung wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen. Den breiigen Niederschlag vertheilt man in 3 Gefäße, so daß jedes davon ein gleiches Volumen enthält. Durch zwei- oder dreimaliges Aufgießen von frischem Wasser wird er ausgewaschen, jede Portion auf einem besondern Filter gesammelt und abtropfen lassen. Man löst sodann 6 Th. trocknes kohlensaures Natrum in 192 Th. Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefäße zum Sieden, und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Niederschlags in diese kochende Flüssigkeit; er löst sich darin ohne Rückstand auf. Wenn das Eintragen des Niederschlags bis zur vollkommenen Auflösung eine Stunde lang, das Kochen also diese Zeit hindurch gedauert hat, gießt man die ganze Auflösung (das Filtriren ist nur bei hineingefallenen Unreinigkeiten nöthig) in ein passendes Gefäß, worin man sie langsam erkalten läßt. Die Lauge, welche über dem Niederschlag steht, wird von dem Kermes abgegossen, zum 2tenmal zum Kochen gebracht und die zweite Portion des Schwefelantimonniederschlags eingetragen. Man verfährt mit dieser und der dritten Portion auf dieselbe Weise. Gewöhnlich fällt bei der zweiten Anwendung der nämlichen Lauge der Kermes am schönsten aus. Der Kermes wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält hiernach im Ganzen 3 Theile reinen Kermes. Der Rückstand von dem Kochen des Schwefelantimons mit Ätzlauge ist, wie bekannt, Crocus antimonii; man kann ihn zur Darstellung von Spießglanzbutter mit Vortheil benutzen. — Übrigens versteht es sich von selbst, daß man aus jeder Antimonleber durch Zersetzung ihrer Auflösung mit Schwefelsäure ein zu diesem Verfahren geeignetes Schwefelantimon auf nassem Wege sich darstellen kann.

Der Kermes besteht aus 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd (besitzt mithin dieselbe Zusammensetzung wie das natürlich vorkommende Rothspießglanzerz) und enthält gewöhnlich noch 1 bis 1½ PC. Alkali, vereinigt mit Antimonoxyd; anhaltendes Waschen entzieht ihm das Antimonoxydkali und Antimonoxyd; es bleibt zuletzt nur Schwefelantimon. **Du Menil** (Arch. d. Ph. VI. S. 281) fand die Niederschläge, welche man bei Bereitung des Kermes durch kohlens. Kali auf nassem Wege nach einander erhält, in Farbe und Aggregatzustand verschieden. 1 Pfd. kohlens. Kali mit 6 Pfd. Wasser und 4 Unzen Schwefelantimon gekocht, gab einen violettröthlichen braunen Niederschlag, der sich wie Schwefelantimon verhielt. Die weitern, durch Behandlung des rückständigen Schwefelantimons mit kohlens. Kalilösung erhaltenen Präcip. wurden immer heller. Der sechste enthielt nur halb so viel Schwefel, als das Schwefelantimon. Das alkalische Filtrat wurde bei jeder Abkochung dunkler und an Schwefel reicher. Der nach der 7ten Abkochung daraus durch Säuren erhaltene Niederschlag glich dem Goldschwefel. Der Verfasser erklärt sich hieraus die verschiedenen Meinungen über die Zusammensetzung des Kermes.

Der auf trocknem Wege dargestellte Kermes, wozu im 1. B. S. 359 mehrere Vorschriften gegeben worden sind, ist dem Vorhergehenden zufolge von dem wahren, nach der ursprünglichen Vorschrift bereiteten Kermes jederzeit verschieden. Die zur Darstellung des Kermes bereiteten Antimonlebern enthalten drei Verbindungen, nämlich: 1.) Schwefelalkalimetall verbunden mit Schwefelantimon. 2.) Antimonoxyd-Schwefelantimon. 3.) Antimonoxyd-Alkali, ferner überschüssiges Schwefelantimon. Die beiden letztern Verbindungen sind durch das Schmelzen unauflöslich oder kaum auflöslich in kaltem Wasser geworden. Werden diese Antimonlebern mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich auf: (überschüssiges) Schwefelalkalimetall-Schwefelantimon; es bleibt als Rückstand (überschüssiges) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall, Antimonoxyd-Schwefelantimon, Antimonoxyd-Alkali. Die Auflösung in kochendem Wasser enthält eine größere Portion Schwefelantimon, als sie in der Kälte zurückbehalten kann; es wird ferner von dem heißen Wasser eine gewisse, obwohl sehr kleine Portion Antimonoxyd-Alkali aufgelöst, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man mithin einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von vorwaltendem unlöslichem Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall mit geringen Portionen Kermes, dessen Entstehung durch das aufgelöste Antimonoxyd bedingt ist. — Hätte sich also die Antimonleber vollkommen im Wasser aufgelöst, enthielte mithin die Auflösung alles gebildete Antimonoxyd, so würde man beim Kochen an der Luft einen wahren Kermes erhalten haben; aber es bleibt hierbei stets ein Rückstand, welcher $\frac{22}{100}$ des entstandenen Antimonoxyds enthält, und das erhaltene Präparat muß in demselben Verhältniß von dem eigentlichen Kermes in seinem Oxydgehalt verschieden seyn, als dieser Rückstand mehr oder weniger beträgt.

Der großen Verwandtschaft des Antimonoxyds zum Schwefelantimon ist schon mehrmals Erwähnung geschehen. Feucht zusammengebracht entstehen mehrere Verbindungen, die aber in ihrer Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung von dem Kermes verschieden sind.

Goldschwefel.

Die 3te Schweflungsstufe des Antimons ist der im 1. B. S. 365 beschriebene Goldschwefel. Aber nur der aus dem sogenannten Schlippischen Salz, dem Antimonpersulfid-Natrum, dargestellte Goldschwefel ist reines Antimonpersulfid. Der nach den älteren Vorschriften bereitete Goldschwefel enthält stets mehr oder weniger freien Schwefel beigemengt. Jede lösliche Antimonleber verwandelt sich, wenn man ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel kocht, in eine Verbindung von Antimonpersulfid mit dem alkalischen Schwefelmetall. Es bilder sich aber auch dabei, je nach der Menge des vorhandenen Schwefelalkalimetalls, eine höhere Schweflungsstufe des Kaliums oder Natriums, so daß dann durch Zusatz einer Säure daraus nicht reines Antimonpersulfid, sondern ein Gemenge davon mit Schwefel ausgefällt wird.

Mitscherlich (s. Berl. Jahrb. 36. S. 209) gibt folgende leicht ausführbare Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels, nach welcher sich auch aus arsenikhaltigem Schwefelantimon arsenikfreier Goldschwefel gewinnen läßt. Man löst in einem blanken eisernen Kessel 5½ Pfd. krystallisirtes kohlensaures Natrum in der hinreichenden Menge Regenwasser auf, trägt in die kochende Lösung allmählig in kleinen Mengen 2 Pfd. durch vorgängiges Besprengen mit Wasser in Hydrat verwandelten gebrannten Kalk, hierauf ein Gemenge von 4 Pfd. 7 Unzen fein geschlämmtem grauem Schwefelantimon mit 6½ Unzen gewaschenen Schwefelblumen; erhält eine gute halbe Stunde unter fleißigem Umrühren mit einem eisernen Spatel im Kochen, colirt, spült den Rückstand auf dem Filter (kohlens. Kalk, Antimonoxyd-Kalk und arsenigsauren Kalk) mit Wasser ab, dampft das Filtrat unter Umrühren ab, wobei sich das Schwefelantimon-Schwefelnatrium in kleinen Krystallen ausscheidet, welche man abfiltrirt und mit kaltem destill. Wasser aussüßt. Das leichtlöslichere Schwefelarsen-Schwefelnatrium bleibt in der Mutterlauge zurück. Das etwa 4—4½ Pfd. betragende Schwefelantimon-Schwefelnatrium (Schlippische Salz) löst man nun in 80—100 Theilen dest. Wassers auf und fällt durch verdünnte Schwefelsäure so lange, als noch ein orangefarbener Niederschlag entsteht, welcher nach dem Aussüßen und Trocknen 2 Pfd. beträgt.

Das Antimonpersulfid-Natrum (Schlippische Salz), dessen Bereitung im 1. B. S. 563 beschrieben worden, besteht nach der Angabe von Schlippe, welche neuerdings von Winkler (Jahrb. d. Pharmac. S. 153) bestätigt worden ist, aus 42,500 Goldschwefel, 24,427 Schwefelnatrium und 33,073 Wasser. Die ersten Krystalle dieses Salzes, wenn man es durch Schmelzen einer Mischung von 8 Glaubersalz, 2 Kohlenpulver, 4 Schwefelantimon auf die angegebene Weise dargestellt hat, bestehen meist aus Glaubersalz, und deshalb gelingt die Darstellung des Goldschwefels aus dem Schlippischen Salz öfters nicht. Erst beim weitern Abdampfen schießt das Schwefelsalz unvermischt an.

Der Goldschwefel soll nach Otto (Ann. d. Ph. 26. B. S. 88) stets Antimonoxyd enthalten, und diesem Umstand die brechenerregende Wirkung des Goldschwefels zuzuschreiben seyn. Man darf nur das Präparat mit durch Weinsteinsäure angesäuertem Wasser schütteln, um in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Präcipitat zu erhalten. Gleichzeitig findet sich immer etwas Schwefelsäure. Es ist wahrscheinlich, daß der Gehalt an Oxyd durch Oxydation des feuchten Goldschwefels beim Trocknen in das Präparat kommt, da bekanntlich Stieren gefunden hat, daß selbst Schwefelmilch in heißen Sommertagen oxydirt wird. Behandelt man den getrockneten Niederschlag von Goldschwefel mit Wasser und Weinsäure, und süßt man dann gut aus, was sehr leicht geschieht, so oxydirt sich derselbe nun beim Trocknen gar nicht oder doch fast gar nicht.

Antimon und Wasserstoff gehen eine Verbindung ein, einen gasförmigen Körper darstellend. Diese Verbindung, welche den Namen Antimonwasser-

stoffgas führt, wurde beinahe zu gleicher Zeit von Thompson und Pfaff entdeckt. Ersterer erhielt das Antimonwasserstoffgas, indem er gleiche Gewichtstheile Zink und Antimon zusammenschmolz und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, ferner als er Brechweinstein oder ein trocknes Oxyd oder Antimonsalze mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammenbrachte. Pfaff erhielt dasselbe Gas, als er Brechweinstein nach Marsh's Verfahren (s. unten Arsenik) auf Arsenik prüfen wollte. Das aus einer Legirung von Zink und Antimon mittelst verdünnter Salzsäure bereitete Antimonwasserstoffgas ist nach Vogel (J. f. pr. Ch. 13. S. 55) viel antimonärmer, als das mit Brechweinstein oder trocknem Antimonoxyd bereitete. Entwickelt man aus Zink, Brechweinstein und Salzsäure das Gas, so setzen sich im obern Theil der Entbindungsflasche auch dünne metallische Antimonblättchen ab, namentlich bei sehr langsamer Entwicklung. Setzt man zu Zink und Salzsäure etwas Antimonsäure oder antimonsaures Kali, so wurde die Antimonsäure schnell zu einem schwarzen Pulver reduzirt. Das entwickelte Gas ist ebenfalls reich an Antimon.

Das Antimonwasserstoffgas besitzt folgende Eigenschaften: Es ist farblos, explodirt, wenn man es mit seinem gleichen Volumen Chlor, Sauerstoff oder atmosphärischer Luft mengt, heftig durch den elektrischen Funken oder ein genähertes Licht, läßt sich beim Ausströmen aus einer Öffnung entzünden und brennt mit grünblaulicher Flamme unter Bildung weißer, dicker Dämpfe, welche an kalten Körpern einen metallisch-krystallinischen Überzug absetzen. Läßt man die Flamme, wie bei Marsh's Prüfungsmethode auf Arsenik, in eine Glasröhre streichen, so setzt sich zunächst der Flamme eine Metallschicht, weiterhin eine weiße Oxydschicht ab. Der Metallspiegel ist bei einer dicken Lage silberglänzend, ist aber die Quantität Metall in dem Wasserstoffgase so gering, daß der Anflug ohne metallischen Glanz erscheint, so ist er dunkelgrau. Das Gas wird schon durch Glühhitze in seine Bestandtheile zersetzt; man braucht es nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Seite glühend gemacht ist, wo es in Antimon, welches sich an einer kalten Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas zerfällt. Was den Geruch des Gases anbelangt, so sind die Angaben darüber verschieden. Thompson, Dulk u. a. schreiben ihm einen dem Arsenikwasserstoffgase ähnlichen, nur schwächern Geruch zu, während Pfaff, Buchner an demselben keinen von demjenigen des gewöhnlichen Wasserstoffgases, das durch Zink mit Schwefelsäure bereitet wird, merklich abweichenden Geruch bemerken konnten. — Wird das Antimonwasserstoffgas über wohl ausgekochtem destillirtem Wasser aufgefangen und in Flaschen, die einen Theil des letztern enthalten, aufbewahrt, so zersetzt es sich allmählig, gerade so wie das Arsenikwasserstoffgas; es scheidet sich immer mehr Antimon aus, wodurch das Wasser schwarz gefärbt wird. Läßt man zum Antimonwasserstoffgas etwas Chlorgas treten, so scheidet sich kein metallisches Antimon aus; es bildet sich nur eine geringe Menge Antimonchlorid, welches man durch Schwefelwasserstoff entdecken kann.

Das Antimonwasserstoffgas hat übrigens sehr viele Eigenschaften mit dem Arsenikwasserstoffgas gemein, so daß es leicht damit verwechselt werden kann. Bei dem Artikel Arsenik, wo die Marsh'sche Methode zur Entdeckung des Arseniks abgehandelt werden wird, sollen die Merkmale, wodurch sich beide Gasarten unterscheiden lassen, ausführlich angegeben werden.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt das Antimonmetall sehr leicht, es raucht und beschlägt die Kohle weiß. Beim starken Glühen brennt es, sich mit einem weißen, perlmutterglänzenden, krystallinischen Oxyd bedeckend. — Die Oxyde schmelzen vor dem Löthrohr für sich und sublimiren als weißer Rauch. Mit Borax lösen sie sich in großer Menge zu einem klaren Glase auf, welches in der Hitze gelblich erscheint, beim Erkalten aber ungefärbt ist. In der Reduktionsflamme wird das Oxyd unklar und von reduzirtem Metall grau. Mit Phosphorsalz geben sie durchsichtige, farblose Gläser, die bei einem Eisengehalt rothgefärbt sind; die rothe Farbe verschwindet aber wieder im Oxydationsfeuer und bei Zusatz von Zinn. Mit Natrum geben sie farblose Gläser, welche beim Abkühlen weiß und trübe werden. Auf der Kohle reduzirt sich das Oxyd; die antimonige Säure verfliegt in der innern Flamme, ohne Metallkugeln zu geben (s. 1. B. S. 350).

Bei der Analyse ist das Antimonmetall schon leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohr zu erkennen. Von der Salpetersäure wird es zwar leicht oxydirt, das Oxyd löst sich aber nur in geringer Menge darin auf. Dasselbe gilt auch von der Schwefelsäure, welche nur in der Hitze darauf einwirkt. Das Oxyd löst sich aber auch in Salzsäure, Weinsteinsäure und Weinsteinsolution (s. 1. B. S. 270. 591). Das eigentlichste Auflösungsmittel für das Antimonmetall ist das Königswasser. Die Eigenschaft dieser Auflösung, auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag (Algarothpulver s. 1. B. S. 592) zu bilden, läßt das Antimon nicht nur gut erkennen, sondern dasselbe auch von andern Metallen, deren Chloride in Wasser auflöslich sind, scheiden. Diese Fällbarkeit durch das Wasser läßt sich verhindern, wenn man der Solution Weinstein oder Weinsteinsäure zusetzt, worauf sich eine Verdünnung mit Wasser nach Belieben vornehmen läßt. Unter den Reagentien zur Entdeckung des Antimons in seinen sauren Auflösungen behauptet der Schwefelwasserstoff den ersten Rang, indem kein anderes Metall einen solchen rothen Niederschlag damit gibt. Die Abscheidung des Antimons geschieht vollständig; um aber die Zersetzung der Antimonverbindung, d. h. die Fällung von Oxyd oder einer andern Oxydationsstufe, hierbei zu verhindern, muß die Verdünnung mit einer wässerigen Auflösung von Weinsteinsäure geschehen. Man läßt die Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt seyn muß, an einem warmen Orte so lange stehen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Wird dieß versäumt, so bleibt etwas Schwefelantimon in der Flüssigkeit gelöst. Ist antimonige oder Antimonsäure vorhanden, so löst sie sich gleichfalls in kochender überschüssiger

Salzsäure auf; der aus dieser Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Präcipitat erscheint weniger roth als der aus Antimonoxyd erzeugte, sondern, da er eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons darstellt, mehr oder weniger ins Orangegelbe gehend. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Aus dem erhaltenen Gewicht kann man, indem man stets ungewiß über die erhaltene Schwefelungsstufe ist, den Antimongehalt nicht berechnen, sondern man muß aus einer bestimmten Quantität desselben den Schwefel oder das Antimon bestimmen. Die Bestimmung des Schwefels kann so geschehen, daß man eine gewisse Quantität des vollkommen trocknen Niederschlags in einem Kolben nach und nach mit kleinen Portionen rauchender Salpetersäure behandelt, hierauf Salzsäure zufügt, so daß alles Antimon in Auflösung geht und nur Schwefel zurückbleibt, der sich aber auch bei anhaltender Behandlung meistens auflöst, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzt, nach dem Verdünnen mit Wasser von dem vorhandenen Schwefel abfiltrirt und dessen Gewicht bestimmt. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, erwärmt, um das Absetzen des Niederschlags zu erleichtern, und berechnet nach der Bestimmung des Gewichts des gebildeten schwefelsauren Baryts den darin enthaltenen Schwefel. Die gefundene Schwefelmenge, von dem Gewichte des analysirten Schwefelantimons abgezogen, gibt die Quantität des Antimons. Man muß jedoch bei diesem Verfahren alle Sorgfalt anwenden, alles Wasser aus dem Schwefelniederschlag zu entfernen, indem sonst dieses als Metall in Rechnung kommt; die niedrigste Schwefelungsstufe verliert erst bei 250° die letzten Antheile Wasser, während ihre Farbe grauschwarz wird; die höhern geben bei 150° das Wasser ab; über diese Temperatur erhitzt, zerlegen sie sich in Schwefel und in eine niedrigere Schwefelungsstufe. — Eine andere Methode, das Antimon quantitativ zu bestimmen, besteht darin, daß man den durch den Schwefelwasserstoff aus der Antimonlösung gefällten Niederschlag in einer Glasröhre glüht, während man fortwährend trocknes Wasserstoffgas hindurch leitet, bis sich an dem vordern Ende der Röhre keine Wassertropfen mehr bilden, dadurch wird der Schwefel als Schwefelwasserstoff fortgeführt und in der Kugel bleibt das Metall als zusammengeschmolzene Kügelchen, so daß man es nachher durch das Gewicht bestimmen kann. Bei dieser Operation reicht es hin, mit Genauigkeit die ganze Quantität des erhaltenen Niederschlags zu kennen, und ein Wassergehalt ändert das Resultat nicht. In manchen Fällen läßt sich auch das Antimon aus den Antimonoxydsalzen durch blankes Eisen oder Zinn, welche Metalle man in die Antimonauflösungen stellt, ausfällen. Das niedergefallene schwarze Pulver wird nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen.

Der Brechweinstein hat schon öfters Vergiftungen veranlaßt. Die Reaktionen, welche durch verschiedene Reagentien in der Auflösung des Brechweinsteins hervorgebracht werden, sind im 1. B. S. 275 beschrieben worden. Ist daher der Brechweinstein frei von andern Beimengungen vorlie-

gend, so ist seine Erkennung nicht schwierig. Zu einem Löthrohr-Versuch nimmt man entweder das feste Salz, oder man dampft einen Theil der Flüssigkeit zur Trockne ab; endlich kann man aber auch das durch Schwefelwasserstoff erzeugte Präparat anwenden. Die trockne Substanz wird mit Soda gemengt und auf der Kohle mit der innern Löthrohrflamme behandelt. Es bilden sich weiße Metallkörner, während sich die Kohle mit einem weißen Anflug bedeckt. Ist die Quantität nicht gering, so erhält man auch oft eine größere Metallkugel; wenn diese glüht und man hört auf zu blasen, so fährt sie noch lange nachher fort zu glühen, stößt dicke weiße Dämpfe aus, und bedeckt sich beim Erkalten mit einem Netzwerk von, bisweilen ziemlich großen, weißen Krystallen aus Antimonoxyd. Es ist dieß eine sehr charakteristische, dieses Metall genau nachweisende und schöne Erscheinung, die nächst der Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf die Antimonauflösungen bei gerichtlich-medizinischen Untersuchungen entscheidend ist. Wenn aber das Antimonsalz mit organischen Stoffen vermengt vorkommt, so bieten sich manche Schwierigkeiten dar. Ist z. B. Eiweiß in der Flüssigkeit enthalten, so wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff nicht orangeroth, sondern wie Simon (Handb. d. Toxicologie. S. 311) gezeigt hat, gelb, mit einer ähnlichen Farbe, wie die arsenige Säure, wenn sie aus einer etwas konzentrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, gefällt. Auch wenn Gummi vorhanden ist, wird diese Reaktion etwas verändert. Übrigens reichen einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammonium hin, um diese gelbe Farbe des Schwefelantimons in die eigenthümlich rothe umzuwandeln, und ein zweiter Glühversuch des mit Soda gemengten Niederschlags auf Kohle mit dem Löthrohr wird über die Abwesenheit des Arsens entscheiden. Ist aus breiartigen Stoffen der Brechweinstein auszuziehen, so ist es zweckmäßig, eine angemessene Menge Weinsteinsäure zuzusetzen, die das Antimonoxyd, wenn der Brechweinstein eine Zersetzung erlitten haben sollte, aus der organischen Substanz auflösen würde, wo dann das Schwefelwasserstoffgas wieder seine Anwendung findet. Die gleichzeitige Mitanwendung von Salzsäure, welche nach Turner die mitgelösten thierischen Stoffe zum Gerinnen bringen soll, findet Devergie für unzweckmäßig, da die Salzsäure die thierischen Stoffe nicht abscheidet, sondern im Gegentheil auflöst. Die Reduktion, um die zwar schon sehr charakteristische Reaktion des Schwefelwasserstoffs zu konstatiren, hält Simon (am angeführten Ort) für sehr wünschenswerth, und sie findet entweder mit den festern Stoffen statt, wenn aus dem flüssigen Theil durch Zersetzung die Antimonverbindung gefällt war, oder mit dem Schwefelantimon. Orfila schlägt für den ersten Fall vor, die festen Stoffe mit gepulverter Kohle und Ätzkali in einem Schmelztiegel zu glühen. Allein geringe Quantitäten Antimon lassen sich wohl schwerlich aus einer großen Masse Reduktionsmittel und verkohlter organischer Stoffe heraussondern, und es ist daher nach Simon gerathener, die Extraktion der festern Stoffe mit Weinsäure zu bewirken und sodann Schwefelantimon zu fällen, dieses aber mit Natrum gemengt auf Kohle durch das Löthrohr zu reduziren.

Turner empfiehlt, die Reduktion des Schwefelantimons, wie oben angegeben worden, mit Wasserstoffgas zu bewirken (s. auch 1. B. S. 276), wogegen aber Simon die Einwendung macht, daß hier eine bedeutende Quantität Arsenik, welche etwa dem Antimon beigemengt seyn könnte, ebenfalls für Antimon gehalten werden dürfte. Um hierbei den Metallanflug als wirkliches Antimonmetall zu erkennen, muß man etwas davon mit einigen Tropfen Königswasser behandeln, den Überschuß desselben durch Erhitzen verjagen, und so wie dieser entfernt ist, auf das so aufgelöste Metall einige Tropfen Wasser bringen. Es wird dadurch sogleich eine weiße Trübung entstehen, indem Algarothpulver gebildet wird, das man durch Zusatz einiger Tropfen schwefelwasserstoffs. Schwefelkaliums in rothes Schwefelantimon umändern kann. Dasselbe Verfahren kann auch angewendet werden, wenn das Schwefelantimon auf Kohle mit dem Löthrohr reduzirt wurde, und zwar so, daß man die einzelnen Metallkörner sammelt, sie reinigt, und in ein Porzellanschälchen thut, oder, wenn sie zu klein sind, die Kohle, auf welcher sie sich befinden, losbricht, diese durch Drücken mit der Pistille, nicht durch heftiges Stoßen, in einem Porzellanmörser pulvert, abschlämmt und das zurückbleibende Antimonmetall, wie oben angegeben worden, mit Königswasser weiter behandelt.

Aqua (1. B. S. 374).

Wenn man Brunnenwasser, welches salpetersaures Ammoniak und kohlensaure Kalkerde aufgelöst enthält, zum Kochen erhitzt, so zerlegen sich beide Salze in kohlensaures Ammoniak und in salpetersaure Kalkerde; ersteres verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und letzteres bleibt zurück. Ein aus dergleichen Wasser bereitetes destillirtes Wasser trübt essigsaure Bleiauflösung und gibt auch durch andere Erscheinungen die Anwesenheit des kohlensauren Ammoniaks zu erkennen. Es ist daher zu vermuthen, daß die von Guéranger gemachte Bemerkung, daß in das destillirte Wasser leicht Kohlensäure mitübergehe (daher man, wie auch S. 375 bemerkt worden ist, die erste Portion wegwerfen müsse, wenn man sicher seyn wolle, daß das destillirte Wasser kohlensäurefrei sey), durch diesen kohlens. Ammoniakgehalt hervorgerufen sey, da man kaum ein Zurückhalten der freien Kohlensäure im Kochen annehmen kann.

Das destillirte Wasser soll nach Fürsten zu Salm-Hostmar durch einstündiges Kochen oder durch Aufbewahrung in Flaschen von gelbem Glase am besten vor der Bildung der grünen Materie gesichert werden.

Bei dem Gefrieren das Wassers hat Pontus (Berz. Jahresb. 14. S. 100) die Erfahrung gemacht, daß wenn man eine kleine Flasche, deren Öffnung aus einer 1—2 Centimeter langen Röhre besteht, sammt der Röhre mit Wasser füllt, sie mit Baumwolle, die man mit Äther tränkt, umwickelt

und sie nun unter die Glocke einer Luftpumpe setzt, das Wasser beim Auspumpen der Luft ganz schnell gefriert. Pontus hat dabei beobachtet, daß einige Augenblicke vor dem Gefrieren des Wassers aus der Röhre der Flasche ein Funke hervorspringt, der bei vollem Tageslichte sichtbar ist, und dieß findet so oft statt, als das Wasser bei dem Versuch gefriert. Auch Julia Fontenelle hat die Entwicklung eines elektrischen Funken beim Gefrieren des Wassers beobachtet.

Das Verdunsten des Wassers (1. B. S. 376) betreffend, so ist das Wasser unter gewissen Umständen fähig, eine Zeitlang Glühhitze auszuhalten, ehe es als Dunst entweicht. Läßt man in ein bis zum Roth- oder Weißglühen erhitztes Gefäß von Eisen, Platin u. s. w. einen oder einige Tropfen Wasser fallen, so bildet es auf der erhitzten Stelle eine runde Kugel, welche ruhig und unbeweglich zu seyn scheint; beobachtet man aber diesen runden Tropfen genauer, so wird man gewahr, daß derselbe sich schnell um seine Axe bewegt, wobei er unmerklich immer kleiner wird und endlich ganz verschwindet. Der Zeitraum, in welchem die Wassertropfen auf dem glühenden Metall sich gleichsam feuerbeständig erhalten, beträgt eine halbe bis ganze Minute. Läßt der zur Bewirkung dieser Erscheinung erforderliche Grad von Hitze früher nach, so fließt die Kugel plötzlich auseinander, und löst sich zischend in sichtbaren Wasserdunst auf. Lechevallier hat einen besondern Fall dieser Erscheinung bemerkt. Läßt man nämlich Wasser tropfenweis in einen hellrothglühenden Platintiegel fallen, so kann man diesen ganz damit anfüllen und lange ohne beträchtliche Verdampfung erhalten; sowie man aber den Tiegel bis zum Braunrothglühen abkühlen läßt, fängt das Wasser lebhaft zu kochen an und verdampft. Bedeckt man einen solchen glühenden, mit Wasser gefüllten Tiegel und öffnet nach einiger Zeit, so hat die Spannung der Dämpfe im Innern nicht zugenommen; die Temperatur der Flüssigkeit ist also nicht gestiegen. Die Hitze des Wassers unter diesen Umständen ist demnach stets unter 101° C. — Aus Baudrimont's Versuchen folgt jedoch, daß je stärker das Gefäß glüht, desto schneller das Wasser darin verdunstet, und daß dieses auch mit andern Flüssigkeiten der Fall ist, die auf gleiche Weise behandelt werden. Dabei geht jedoch die Verdunstung langsamer vor sich, als bei einer gewissen niedrigern Temperatur, in welcher die innere Seite des Metalls von der Flüssigkeit benetzt wird, wobei sie sich gänzlich in Fläche verwandelt, während dagegen das Metall in glühendem Zustande die Flüssigkeit abstößt, die sich, so viel es die Schwere zuläßt, der Kugelform nähert. Wendet man Alkohol, Äther oder Schwefelwasserstoff an, so entzünden sich diese bei einer gewissen Hitze. Die Verdunstung, welche während dem Verbrennen stattfindet, geht langsamer vor sich, als ohne Verbrennung.

Verbindungen des Wassers mit andern Substanzen.

Es ist bereits im 1. B. S. 379 erwähnt worden, daß das Hydratwasser bald eine basische, bald eine saure Rolle spielt, je nach der Natur des

damit verbundenen Körpers. Für diese Ansicht spricht auch die Arbeit Graham's über die Hydrate der Phosphorsäure (s. oben Phosphorsäure). Ferner ist bekannt, daß man viele wasserhaltige doppeltsaure Salze als wahre Doppelsalze, deren eine Base das Wasser ist, betrachten kann; so hat auch das phosphorsaure Natrum eine große Neigung zur Aufnahme von mehr Natrum, und dieß scheint seinen Grund darin zu haben, daß das Wasser als Base in dem phosphorsaurem Natrum (welches demnach als Doppelsalz zu betrachten wäre) auftritt und nun durch Natrum verdrängt wird. Graham hat auch gefunden (Arch. d. Ph. S. 59), daß es Fälle gibt, wo das Wasser die Stelle eines Salzes vertritt, indem es in solchen Salzen nicht durch eine Base, sondern nur durch ein Salz vertreten werden kann. Dieses findet namentlich bei den von ihm untersuchten schwefelsauren Salzen von Braunsteinoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd ꝛc. statt, welche mit 5 oder 7 At. Wassers krystallisiren, z. B. dem schwefelsauren Zink. In diesem ist 1 At. schwefelsaures Zink mit 7 At. Wasser verbunden, wovon 1 At. zur Constitution des Wassers gehört, stärker an dasselbe gebunden ist und, wenn auch durch Hitze daraus vertrieben, durch Benetzen sich doch genau wieder mit demselben verbindet, die übrigen 6 At. aber als Krystallwasser zu betrachten sind. Wenn dieses Salz sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz verbindet, so nimmt dieses letztere die Stelle des 1 At. wesentlichen Wassers ein, die übrigen 6 At. bleiben Krystallwasser. Betrachtet man hiernach das Hydrat der Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, so findet man, daß das eine Atom als Base mit der Schwefelsäure verbunden ist, das andere aber die Stelle eines Salzes einnimmt; denkt man sich an die Stelle dieses At. Wassers ein Atom eines schwefelsauren Salzes, so hat man ein sogenanntes Bisulfat, d. h. ein Doppelsalz aus einem schwefelsauren Wasser mit einem schwefelsauren Oxyd. Das auf diese Weise weder basisch noch sauer, sondern anstatt eines Salzes auftretende Wasser bezeichnet Graham durch den Namen Salz-Wasser. Nur das in einem Salz weder als basisches, noch als Salzwasser auftretende Wasser kann als wahres Krystallwasser angesehen werden, nur dieses auch ist das locker gebundene, jenes aber das fester anhängende, wesentliche Wasser, wie sich dieß in vielen Salzen findet.

Über den Einfluß des Wassers bei manchen chemischen Reaktionen sind viele Beobachtungen gemacht worden. Bekanntlich greift Salpetersäure von 1,48 sp. G. Zinn nicht an, wenn man sie aber etwas verdünnt, tritt die Reaktion schnell ein. Kohlensaurer Baryt wird von Essigsäure von 1,063 nicht angegriffen, wohl aber von krystallisirbarer Essigsäure, und noch mehr von verdünnter Essigsäure, gar nicht von einer Lösung der Essigsäure in absolutem Alkohol (s. 1. B. S. 14). Concentrirte kochende Salpetersäure vermag kohlensaure Baryt- und Kalkerde nicht zu zersetzen. Letztere Erscheinung kann man wohl mit Braconnot durch die Unlöslichkeit des salpetersauren Kalks und Baryts in concentrirter Salpetersäure erklären. Die vorher angeführten Thatsachen lassen aber eben so wenig eine solche Erklärung zu, als die folgenden, vom Kuhlmann (Ann. de Ph. 1838 Févr. p. 209) beobach-

teten. Ätzbaryt, mit rauchender verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, erhitzt sich lebhaft und verbindet sich damit; eben so mit wasserfreier, bei 25° geschmolzener Schwefelsäure. — Bringt man dagegen frisch ausgeglühten Baryt mit dem ersten Schwefelsäurehydrat von 1,848 zusammen, so verhalten sich beide ganz indifferent; bringt man aber nach einiger Zeit das Gemeng in feuchte Luft oder berührt den Baryt an einer Stelle mit einem heißen Eisen oder einem befeuchteten Glasstäbchen, so findet die Reaktion sogleich statt. Setzt man der Schwefels. von 1,845 ein wenig Wasser zu, so tritt die Erhitzung sogleich ein; auch bei verdünnter Schwefelsäure geschieht die Verbindung alsbald, aber ohne Erhitzung. — Hat der Baryt etwas Feuchtigkeit an der Luft angezogen, so wirkt auch Schwefelsäure von 1,848 sogleich ein.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, daß es bei dergleichen Erscheinungen vom größten Einfluß ist, ob die angewendete Säure in einer bestimmten Verbindung mit dem Wasser, als ein bestimmtes Hydrat angewendet wird. In diesem Falle widersetzt sich die starke Verwandtschaft des Wassers zur Säure der Reaktion, welche aber durch Wärme oder auch durch einen kleinen Überschuß von Wasser (der jedoch durch Zusatz von Alkohol gebunden und unwirksam gemacht werden kann) eingeleitet wird. Bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle ist die Mitwirkung dieses überschüssigen Wassers zu Einleitung der Reaktion am besten einleuchtend.

Das sogenannte harte Brunnenwasser (1. B. S. 383) enthält nach Falkner in einem Pfund 5—15 Gran fixe Stoffe. Man verbessert dieses Wasser durch Zumischung von etwas Potasche, wodurch die Kalkerde abgeschieden wird. Leuchs schlägt vor, um das harte Wasser zum Trinken und Waschen tauglich zu machen, es mit kieselsaurem Kali, Kieselerdehydrat, Phosphorsäure oder saurer phosphorsaurer Kalkerde zu versetzen.

Aquae destillatae (1. B. S. 386).

Mialhe (s. Repert. 9. S. 373) spricht die Meinung aus, daß es am besten sey, destillirte Wasser in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, statt daß man zeithero die Gefäße nur lose mit Papier verband. Wählt man zum Verschließen Korkpfropfen, so ist es rathsam, sie zuvor mit Stanniol zu umgeben. Dadurch hindert man die Schimmelbildung am Stöpsel vermöge der Wasserdämpfe, und daß das Wasser nicht selbst einen Schimmelgeruch annehme, wie dieses häufig geschieht, und welche Unannehmlichkeit wohl glauben machte, daß es vorzuziehen sey, die Flaschen der destillirten Wasser blos mit Papier zu verbinden.

Aqua amygdalar. amararum. Geisler hat die von Geiger über die Darstallung des Bittermandelwassers erhaltenen Resultate (1. B. S. 391) im Allgemeinen bestättigt. Einen nachtheiligen Einfluß auf die Stärke des Bittermandelwassers haben folgende Umstände: Festsetzen und

Anbrennen der Masse bei der Destillation, Unterlassung des vorherigen kalten Auspressens der Mandeln und der vorläufigen Digestion mit Wasser, (es quillt dann die Bittermandelkleie, welche den Boden der Blase bedeckt, zu einer kleisterartigen Masse auf, welche die Mittheilung der Wärme an die obern Schichten verhindert; dieß geht selbst so weit, daß der untere Theil braun und angebrannt ist, während die obere Flüssigkeit noch nicht siedet); ferner Anwendung vor längerer Zeit ausgepreßter bitterer Mandeln; Zusatz von Alkohol bei der Destillation; zu langsame Destillation. Dagegen wird die Haltbarkeit des Präparats durch Vermeidung des Anbrennens, durch Zusatz von Alkohol nach der Destillation, durch gehörig langsame Destillation und durch Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen an kühlen und dunklen Orten befördert. Man erhält das stärkste und haltbarste Präparat durch Destillation im Chlorcalciumbade und Versetzung des Destillats mit etwas Alkohol. Dagegen gewinnt man ein Wasser von der durch die Pharm. Bor. verlangten Stärke, wenn man etwas Wasser in der Blase zum Sieden erhitzt, dann die vorher kalt ausgepreßte und mit Wasser und Alkohol digerirte Mandelmasse hineinschüttet und sogleich destillirt. Bei der Dampfdestillation scheint sich der Blausäuregehalt nur langsam aus den Mandeln zu entwickeln. — Durch Vermischung von ätherischem Bittermandelöl mit Wasser ohne Alkohol erhält man kein Bittermandelwasser. — Die Auflösung des ätherischen Bittermandelöls in Alkohol verliert durch Aufbewahrung ihren Blausäuregehalt nicht. Die Aq. amygd. amar. soll nach Geisler weit mehr Blausäure enthalten, als die Aq. lauroceras. — Im Handel kommt ein Bittermandelöl von sehr geringem Blausäuregehalt vor.

Auch Mohr (Ann. d. Phar. 23. S. 532) gibt über die Bereitung des Bittermandelwassers sowohl in der Destillirblase als auch im Beindorf'schen Apparate einige Vorsichtsregeln. Die Vortheile, welche das Hineinleiten von Dampf in die Bittermandelemulsion hat, indem es das Emulsin in Flocken zum Gerinnen bringt, ohne Übersteigen zu veranlassen, kann man in Ermanglung eines besondern Apparats auch in der Destillirblase auf folgende Art erreichen: Man legt eine Schicht Stroh von 2 Zoll Höhe auf den Boden der Destillirblase und breitet dann ein Stück grobes Leinenzeug, wie man es zu Kräutersäcken gebraucht, darüber so aus, daß es an den Wänden noch in die Höhe steht. Man gießt nun reines Brunnenwasser in die Blase, bis es über dem Tuche sichtbar wird und bringt alsdann die vorher schon lauwarm angebrachte Emulsion ohne heftige Bewegung so auf das Tuch, daß sie sich nicht merklich mit dem darunter liegenden Wasser vermischt. Das Anbrühen der Emulsion in einem andern Gefäße ist deshalb vorher nothwendig, weil bei dem nöthigen Umrühren das Gelangen der Emulsion auf den Boden der Blase sonst nicht zu verhindern wäre. Auf die Kleien von 1 Pfd. bittern Mandeln gießt man etwa 30 Pfd. Wasser von 40—50° C. Wärme und läßt das Ganze, unter mehrmaligem Umrühren, 2 bis 3 Stunden lang bedeckt stehen. Der Geruch dieser Emulsion ist sehr kräftig und betäubend. Die Destillation des so vorgerichteten Gemenges geht, wenn man das Feuer

langsam steigert, was immer erforderlich ist, sehr leicht und ohne alle Unfälle vor sich; es ist eine eigentliche Dampfdestillation; die reinen Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus das Stroh und Tuch, coaguliren das Emulsin, welches nun nicht mehr leicht durch das Tuch hindurchfällt, und nehmen die flüchtigen Stoffe mit über. Sobald das Kochen einmal so weit ist, daß die Dampfblasen sich öffnen, ist keine Gefahr des Übersteigens mehr vorhanden.

Die neuern Pharmacop. geben zur Bereitung der Aq. amygdal. amar. und der Aq. Lauroceras. Vorschriften, nach welchen beide Wasser einen gleichen Gehalt Blausäure besitzen sollen. Ob aber dem ohnerachtet beide Wasser in ihrer Zusammensetzung ganz identisch sind, ist noch nicht genau nachgewiesen worden. So soll nach Bucholz (Ebermaier tabellarische Übersicht der Arzneim. 2te Aufl. 1810 S. 19) ein ächtes Kirschlorbeerwasser einen weit flüchtigern Geruch besitzen, als das Wasser von bittern Mandeln, so wie der Geschmack nur etwas kernhaft und bei weitem beißender als das concentrirteste Mandelwasser ist. Auch Stickel (pharmac. chem. Unters.) bemerkt sehr richtig, daß zwischen beiden Wassern bemerkbare Unterschiede statt finden, die auf ihre medizinische Wirkung Einfluß haben müssen. Die Aq. Amygd. amar. schmeckt nach ihm bitter und riecht bedeutend stärker bei sonst gleichem Blausäuregehalt; das ätherische Öl der bittern Mandeln sey auch im blausäurefreien Zustande ein stark nach bittern Mandeln riechendes, brennend, kratzend schmeckendes, dem Terpentinöl gleichwirkendes, dabei (nach Vogel) sehr narkotisches Öl. Der Ölgehalt der bittern Mandeln ist auch quantitativ sehr verschieden; Duflos erhielt nach der Güte und dem Alter der bittern Mandeln von 400 Pfund derselben eine Ausbeute von ätherischem Öl die zwischen 3½ bis 17½ Unzen wechselte, ein Umstand, welcher bei den an und für sich schon weniger ätherisches Öl enthaltenden Fol. Laurocerasi schwerlich vorkommen, und folglich auch nicht so bedeutsam werden kann. Beide Wasser verhalten sich gegen Ammoniak verschieden, indem nach Giese's Erfahrung die Aq. Lauroceras. damit eine milchige Trübung gibt, während die Aq. Amygd. amar. nicht getrübt wird. So wird auch Calomel von letzterem Wasser dunkelgrau, von Aq. Lauroc. hellgrau gefärbt, welche Farbe auch diejenigen Niederschläge besitzen, die durch salpetersaures Quecksilberoxydul aus beiden Wassern gefällt werden. — Eine gleichmäßige Darstellung dieser beiden Wasser kann am besten nach Schrader's Vorschlag geschehen, wenn man nämlich die ätherischen Öle der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter in wenig Alkohol auflöst und diese Lösung mit destillirtem Wasser bis zu einem gewissen Punkt verdünnt.

Brandes (Archiv d. Ph. 13. B. S. 35) ist jedoch der Meinung, daß der Vorzug, welchen manche Ärzte dem Kirschlorbeerwasser vor dem Bittermandelwasser ertheilen, lediglich in einer Verschiedenheit, welche das Bittermandelwasser durch die Art seiner Darstellung erhält, die, wie bekannt, mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden ist, welche auf das Produkt influiren, seinen Grund hat. Die ersten Produkte der Destillation sind immer am reichhaltigsten an Blausäure, und von diesen geht wenigstens ein Theil ver-

loren. Dieß geht auch aus den Versuchen von Robiquet und Boutron Charlard hervor, welche fanden, daß das zuerst übergehende klare Wasser die größte Menge Öl enthält, das spätere milchichte wenig, und daß das letzte trübe klar wird, wenn man es mit dem ersten vermischte, was zu beweisen scheint, daß die Blausäure, welche ein Bestandtheil dieser destillirten Wässer ist, die Auflösliichkeit des Öls in hohem Grade befördert; von dem Mangel daran rührt es her, wenn das Bittermandelwasser frisch bereitet milchicht ist. — Die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung der bittern Mandeln mit sich führt, vermeidet man bei Anwendung der Kirschlorbeerblätter. Die Destillation mit diesen geht mit der größten Leichtigkeit von statten, und somit kann das Kirschlorbeerwasser Vorzüge haben und hat sie in vielen Fällen. Wenn aber die Bittermandelkleien mit aller Sorgfalt destillirt werden, z. B. durch Wasserdampf (auf die oben beschriebene Weise), so erhält man ein Wasser von derselben Beschaffenheit, wie das mit Kirschlorbeerblättern bereitete.

Die wichtige Entdeckung von Wöhler und Liebig (s. unten bei Ol. Amygd.) daß Amygdalin durch Emulsin sofort in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt, wenn die Menge des vorhandenen Wassers hinreicht, um das gebildete Bittermandel in 60—65 Theilen Wasser aufzulösen, gibt ein Mittel an die Hand, ein stets gleiches Bittermandelwasser zu bereiten. 17 Gran Amygdalin geben durch Zersetzung mittelst Emulsin 1 Gran wasserfreie Blausäure und nahe 8 Gran Bittermandelöl, so daß demnach 17 Gran Amygdalin 2 Unzen Aq. amygd. amar. hinsichtlich des Gehaltes an Blausäure und ätherischem Bittermandelöl ersetzen. Wenn man also 567 Gran Amygdalin in so viel einer Emulsion von süßen Mandeln aufgelöst hätte, daß das Gesammtgewicht von beiden 32 Unzen beträgt, so würde man eine Flüssigkeit von demselben Gehalt an Blausäure und Bittermandelöl, wie das Bittermandelwasser der Preuß. Pharmacopöe haben. Wegen der Veränderlichkeit der Mandelemulsion durch die Zeit möchte es sich indeß nicht empfehlen, dieses Arzneimittel in der eben angegebenen Weise vorräthig zu halten, sondern es dürfte am zweckmäßigsten seyn, es jedesmal nach der Verordnung des Arztes frisch bereiten zu lassen, was in einigen Minuten geschehen kann, wenn man Amygdalin vorräthig hält. Verlangt der Arzt nämlich 1 Unze Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser, so kann er sich dazu folgender Vorschrift bedienen: R. Amygd. dulc. ℥ij Aq. comm. q. s. ut f. l. a. emuls. ℥j in colatura solve Amygdalini gr. XVjj.

Das nach der Preußisch. Pharm. bereitete Bittermandelwasser soll zwar nach Vorschrift derselben nur ½ Gran Blausäure enthalten, und die eben gegebene Vorschrift gäbe daher ein doppelt so starkes Präparat: allein Geiger erhielt durch Destillation von 2 Pfund bitterer Mandeln 2 Pfund Bittermandelwasser, die 33,4 Gran Blausäure, also etwas mehr als 1 Gran Blausäure enthielten.

Duflos (Pharm. Centr. Bl. 1837. S. 559) hat ein Verfahren beschrieben, die quantitative Prüfung der officinellen Blausäure und blausäure-

haltigen destillirten Wasser leicht anzustellen. Die Reagenzmittel selbst sind eine genau bereitete Auflösung von 6½ Th. krystallisirtem Silbersalpeter in 93½ Th. Wasser, und eine eben so genau bereitete Auflösung von 2½ Th. geglühtem Kochsalz in 97½ reinem Wasser. — 100 Gran der zu prüfenden Blausäure wiegt man in einem Zweiunzenglase ab, welches mit einem gut schließenden Glasstöpsel versehen ist, und worin sich bereits ½ Unze dest. Wasser befindet, fügt dann in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umschütteln so lange von der erwähnten Silberauflösung zu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, oder so lange, als noch nach jedesmaligem Umschütteln beim Zusatz eines neuen Antheils des Reagens eine weiße Trübung erfolgt, und wiegt endlich, wie viel von der Silberauflösung verbraucht worden. 100 Gran dieser letztern entsprechen einem Gran reiner wasserleerer Blausäure. — Bei der Prüfung des Bittermandelwassers wiegt man genau 1000 Gran Wasser ab, setzt dazu 1 Drachme Ätzammoniakflüssigkeit, schüttelt das Ganze einige Minuten wohl um, wiegt dann noch hinzu genau 250 Gran von der obigen Silberauflösung, schüttelt abermals und versetzt endlich mit so viel reiner Schwefelsäure, bis diese vorwaltet. Man trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Filtriren, versetzt das klare Filtrat tropfenweise unter jedesmaligem Umschütteln so lange mit der oben erwähnten Kochsalzauflösung, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, bestimmt endlich wie viel davon zu diesem Versuche verbraucht worden, und zieht das gefundene Gewicht von dem der Silberauflösung ab. — Gesetzt also, die verbrauchte Menge von der Kochsalzauflösung betrage 77 Gran, so sind nur 173 Gran Silbersolution in Rechnung zu bringen, und es folgt hieraus, daß das untersuchte Wasser 0,173 Gr. Blausäure enthalte. — Ein Bittermandelwasser, welches unklar und milchig ist, muß als fehlerhaft zum Arzneigebrauch verworfen werden. Wird das Bittermandelwasser genau nach der Vorschrift der Pharmacopöe, und zwar mit aller zur Darstellung eines guten Präparats erforderlichen Sorgfalt bereitet, so ist es, trotz des sich ausscheidenden Öls, nur etwas milchig, erlangt aber nach 12 Stunden vollständige Klarheit. Das Milchigbleiben des Wassers ist stets die Folge einer unvollkommenen Abkühlung, eine Folge des Verlusts an dem zuerst kommenden an Blausäure reichsten Produkte der Destillation.

Über die chemische Constitution des Kirschwassers (Aqua Cerasor. 1. B. S. 393) hat Winkler (Repert. d. Pharm. 15. S. 18) Erfahrungen mitgetheilt. Nach ihm ist in den Samenkernen der reifen Waldkirschen, welche letztere zur Darstellung des Kirschenwassers nach den Vorschriften der meisten Pharmacopoeen verwendet werden, wie in den bittern Mandeln, Amygdalin und Emulsin enthalten; das wässerige Destillat der Kirsche muß daher, wenn anders beim Zerquetschen der Kirschen die Samenkerne gehörig zerstoßen worden sind, mehr oder weniger blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff (blausäurehaltiges ätherisches Bittermandelöl) enthalten. Als Winkler 45 Pfund (à 16 Unzen) reife schwarze Waldkirschen, die sammt den Samen-

kernen möglichst fein zerstoßen waren, mit Zusatz von 80 Pfund Wasser in einem zweckmäßigen Destillirapparate der Destillation unterwarf, so erschien das Destillat anfangs wasserhell, und nachdem 30 Pfund übergegangen waren, fast geruchlos. Von diesem Destillat wurde unter einem kleinen Destillirapparate, unter den gehörigen Vorsichtsmaßregeln, 30 Unzen abdestillirt. Die ersten Antheile des Destillats erschienen jetzt milchicht und schieden Öltropfen aus; das ausgeschiedene Öl wurde beim starken Schütteln des Gesammt-Destillats theils gelöst, theils frei suspendirt. — Der Geruch des Destillats war zwar dem des Bittermandelwassers ähnlich, aber doch weit unangenehmer, nauseos, nach mehreren Wochen jedoch angenehmer, dem der zerstoßenen Waldkirschen entsprechend. Als 3 Unzen von diesem concentrirten Destillat mit Kochsalz gesättigt und die Lösung zweimal mit absolutem Äther ausgezogen wurde, hinterließ der ätherische Auszug nach dem freiwilligen Verdunsten 3 Gran blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff, und dieser lieferte, in Alkohol gelöst, durch die erforderliche Menge Silberoxyd-Ammoniaknitrat und Salpetersäure 0,933 gr. Cyansilber, welche 0,183 gr. Cyan entsprechen. Die verwendete Menge Kirschen lieferte demnach ein Destillat, welches 30 gr. blausäurehaltigen Benzoylwasserstoff von 6,1 gr. Cyangehalt enthielt. — Abstrahirt man von dem allerdings sehr eigenthümlichen Kirschengeruch, so entspricht ein in dem erforderlichen Verhältniß bereitetes Gemisch von destillirtem Wasser und Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser dem Kirschwasser hinsichtlich der chemischen Constitution vollkommen. Um ein künstliches Kirschenwasser von dem erforderlichen Gehalt mittelst Bittermandelwasser darzustellen, sind auf 12 Unzen destillirtes Wasser demnach 25,152 Gr. oder auf die Unze 2,5 Gr. erforderlich. Dagegen entspricht ein Gemisch von 1 Unze destirtem Wasser und 6 Gr. officinellem Kirschlorbeerwasser der verlangten Zusammensetzung des Kirschenwassers.

Arsenicum. Arsen. (1. B. S. 406.)

Oxydation des Arsens. Wird pulverisirtes Arsen unter eine Glocke gebracht, unter der sich eine Schale mit Wasser befindet, so oxydirt es sich nach Bonsdorf (Jahresber. 16. S. 93) zu einem schwarzen Pulver, aber langsamer bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, als zwischen + 30° und + 40°. 100 Theile Arsen nehmen dabei nahe 11 Theile an Gewicht zu, was 2 At. Arsen + 1 At. Sauerstoff entspricht. Wird das Arsen aber in lufthaltiges Wasser gelegt, oder so, daß es sich gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung findet, so oxydirt es sich nicht zu Arsensuboxyd, sondern zu arseniger Säure. In luftfreiem Wasser verändert es sich nicht. Übrigens widersteht die blanke Seite des Arsens z. B. die, welche sich bei der Sublimation desselben an dem Glase bildet, der Oxydation bei diesen Versuchen weit besser, als die rauhe, krystallinische, welche sich auf der innern Seite davon erzeugt.

Arsenige Säure (1. B. S. 409). Die arsenige Säure hat zwei isomerische Zustände, den durchsichtigen oder glasartigen und den undurchsichtigen oder porcellanartigen; beide haben verschiedenes specifisches Gewicht und verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser sind sehr verschieden und nur in zwei Punkten übereinstimmend, nämlich darinnen, daß sie sich durch längeres Kochen mit Wasser viel reichlicher löst und auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, und daß sich beide Arten derselben, wie oben gesagt worden, in Bezug auf Auflöslichkeit verschieden verhalten. Taylor erklärt die große Verschiedenheit, die in den Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure vorkommen, dadurch, daß das Wasser theils verschiedene Temperatur hatte, theils nicht gleiche Zeit im Kochen erhalten wurde, theils endlich dadurch, daß wohl verschiedene Beobachter verschiedene Modifikationen der arsenigen Säure oder Gemenge derselben anwendeten. — Nach dessen eignen Versuchen ergaben sich folgende Resultate: Übergießt man arsenige Säure mit kochendem Wasser und läßt erkalten, so nimmt das Wasser nicht ganz $\frac{1}{100}$ auf. Kocht man das Wasser ½ Stunde lang mit arseniger Säure, so nimmt es $\frac{1}{24}$ auf, hält aber nach vollständigem Erkalten nur noch $\frac{1}{40}$ zurück. Kocht man Wasser bis zur völligen Sättigung mit arseniger Säure, läßt es dann erkalten und die klare Flüssigkeit 6 Monat stehen, so enthält es noch $\frac{1}{30}$. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure sollen sich in dieser Beziehung gleich verhalten. (?) Kaltes Wasser löst nach Umständen $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{500}$. Alkohol löst ohngefähr $\frac{1}{240}$. Gegenwart organischer Substanzen verändert im Allgemeinen die Auflöslichkeit der arsenigen Säure. Es scheint aber nach andern Beobachtungen keinem Zweifel zu unterliegen, daß die in festen, halbdurchsichtigen, glasartigen Stücken erscheinende arsenige Säure viel schwerer löslich ist, als die ältere, völlig undurchsichtige und zerfallene. So fand auch Simon eine lockere, pulverartige, arsenige Säure auffallend leicht löslich. — Rose bemerkte bei der Krystallisation der arsenigen Säure ein Leuchten, das sich willkührlich hervorrufen läßt. Man nehme 2–3 Drachmen glasartiger arseniger Säure, übergieße sie in einem Kolben von weißem Glase mit 1½ Unze nicht rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, koche 10 Minuten lang und lasse möglichst langsam erkalten. An dunklen Orten bemerkt man nun ein starkes Leuchten; jede Bildung eines kleinen Krystalls ist von einem Funken begleitet. Durch Schütteln vermehrt man das Anschießen der Krystalle und auch die Funken. Das erwähnte Leuchten konnte übrigens nur an der durchsichtigen glasartigen Modifikation der arsenigen Säure beobachtet werden; sowohl die porcellanartige, als die pulverförmige Säure geben bei gleicher Behandlung höchstens ein ganz schwaches Leuchten, und dieß wahrscheinlich nur dann, wenn die porcellanartige Säure noch etwas glasartige enthält. Das Leuchten scheint demnach daher zu kommen, daß sich die glasartige arsenige Säure beim Krystallisiren aus ihrer Lösung in porcellanartige umwandelt; das Porcellanartigwerden der arsenigen Säure besteht auch in nichts anderem, als dem Übergehen aus dem unkrystallinischen in einen kry-

stallinischen Zustand. Zwar sind die erhaltenen Krystalle durchsichtig, doch rührt dieß wohl nur von ihrer Größe her, und ein sehr kleines Aggregat würde wohl undurchsichtig seyn und porcellanartig aussehen.

Die im 1. B. S. 24 erwähnte, durch Destillation des essigsauren Kalis mit arseniger Säure erhaltene Flüssigkeit (Cadet's rauchender Liquor) ist sowohl von Dumas als auch später von Bunsen einer nähern Untersuchung unterworfen, und von beiden Chemikern gleiche Resultate erhalten worden. Als der interessanteste Stoff, welcher zu den Bestandtheilen dieser Flüssigkeit gehört, ist eine Verbindung zu betrachten, die sich, ihrer Zusammensetzung zufolge, als ein polymerischer Alkohol darstellen würde, wenn man sich ihren Arsengehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome ersetzt denkt, und die daher den Namen Alkarsin erhielt, gebildet aus den Anfangsbuchstaben von Alkohol und Arsen. Man erhält diese Substanz in ziemlich bedeutender Menge, wenn man gleiche Gewichtstheile arseniger Säure und essigsaures Kali in einer Glasretorte sehr langsam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt und das Destillat in einer mit Eis kalt gehaltenen Vorlage auffängt. Die Arbeit muß im Freien vorgenommen werden, wegen der Giftigkeit der sich entwickelnden Dämpfe. Die in der Vorlage übergegangenen Stoffe lagern sich in 3 Schichten ab. Am Boden befindet sich eine nicht unbeträchtliche Quantität reduzirtes Arsenmetall, darüber ein braunes, ölartiges Liquidum, größtentheils aus Alkarsin und einer andern Verbindung bestehend, und obenauf lagert sich eine mehr wässerige Flüssigkeit, die eine Auflösung von Alkarsin in Aceton, Essigsäure und Wasser enthält, worin sich außerdem noch etwas arsenige Säure aufgelöst befindet. Die sich dabei entwickelnden Gasartan bestehen aus Kohlensäure, ölbildendem Gas und Grubengas, enthalten indessen kein Arsenikwasserstoffgas, obwohl sie beim Einathmen sehr nachtheilige Zufälle hervorbringen. Im Rückstande bleibt kohlenhaltiges kohlensaures Kali. Nach beendigter Destillation wird die ölartige Flüssigkeit von den andern Stoffen getrennt, in einer Flasche mit Wasser zu wiederholtenmalen geschüttelt, zur Entfernung der arsenigen und Essigsäure, hierauf über Kali destillirt, und zuletzt nochmals zur Abscheidung einer andern schwer flüchtigen Arsenikverbindung über Kalk oder Baryt destillirt. Bei diesen Operationen ist aber die Luft so vollständig als möglich abzuhalten, weil das Alkarsin, mit Sauerstoff in Berührung gebracht, sogleich verbrennt; deshalb müssen auch alle Gefäße, in welche diese Substanz gebracht wird, vorher mit kohlensaurem Gas angefüllt seyn. Ein zweckmäßiger Apparat zu diesen Destillationen ist von Bunsen angegeben und in Pogg. Ann. 40 S. 223 abgebildet. Das Alkarsin bildet ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es ist specifisch schwerer als Wasser, daher darin untersinkend, ohne sich damit zu mischen, demselben aber dennoch einen starken zwiebelartigen Geruch ertheilend. Es läßt sich daher auch das Alkarsin am leichtesten unter Wasser aufbewahren. In einem offenen Gefäße unter Was-

ser zieht es langsam Sauerstoff an, verschwindet dabei fast vollständig, indem es in Verbindungen zerlegt wird, die in Wasser löslich sind. Mit Äther und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Sein spec. Gew. ist 1,642 und der Siedpunkt liegt bei 150°; bei — 23° ist es noch vollkommen flüssig. Einige Grade darunter krystallisirt es in Schuppen. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, an den des Arsenwasserstoffgases erinnernd. Schon in kleinen Mengen reizt er auf das heftigste zu Thränen und bringt einen fast unerträglichen, sehr lange anhaltenden Reiz auf die Schleimhaut der Nase hervor. Wenn man sich den Dämpfen längere Zeit aussetzt, so bewirken sie Übelkeit und Brustbeklemmung, jedoch ohne bleibende Nachtheile für die Gesundheit. Der Geruch haftet außerordentlich lange an Gegenständen und ist oft nach Monaten noch bemerkbar, wenn er durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen wird. In kleiner Menge auf die Haut gebracht, verursacht es starkes Jucken. Der Geschmack ist dem Geruche ähnlich, und innerlich wirkt es als heftiges Gift. Es löst Schwefel und Phosphor auf. Wird es dem freien Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs ausgesetzt, so entwickelt es dicke weiße Nebel, erhitzt sich und bricht in ein fahle Flamme aus unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und arseniger Säure, welche als weißer Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit des von allem Wasser befreiten Alkarsins ist bei der mittlern Temperatur der Atmosphäre so groß, daß ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Eine ganz andere Veränderung erleidet die Flüssigkeit, wenn man sie künstlich so stark abkühlt, daß keine Entzündung eintreten kann, oder wenn man die Flüssigkeit durch eine kleine Öffnung sehr langsam zutreten läßt. Es bildet sich dann arsenige Säure und eine andere Arsenverbindung, welche leicht in Wasser löslich ist und in sehr schönen Krystallen anschießt. Diese neue Substanz wurde von Bunsen Alkargen genannt. Ausser Alkargen entsteht noch eine andere Substanz, welche Bunsen Hydrarsin genannt hat. Werden die Dämpfe des Alkarsins in einem Glaskügelchen erhitzt, so setzen sie noch unter der Rothglühhitze Arsen, aber keine arsenige Säure ab.

Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt es unter Bildung einer großen, glänzenden Flamme. In Chlorgas entzündet es sich augenblicklich von selbst, mit einer gelbrothen rußenden Flamme verbrennend und unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsen, Chlorwasserstoff und einer andern, noch Arsen enthaltenden Substanz, aus welcher das Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden kann. Kalium erhält sich im Alkarsin mit völlig glänzender Oberfläche; nach einiger Zeit entwickeln sich jedoch einige Gasblasen und das Ganze verdickt sich nach und nach zu einem weißen Magma. Wird dagegen das Alkarsin mit Kalium erhitzt, so findet eine Zersetzung unter Feuererscheinung und mit Explosion statt, indem sich Kohle auszuscheiden und Arsenkalium zu bilden scheint.

Die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin sich bildet, beweisen, daß es keinen Stickstoff enthält, und die Abwesenheit von Sauerstoff gibt sich aus dem Verhalten desselben zu Kalium zu erkennen. Es ist aus 2 At. Kohlenst., 6 At. Wasserst. und 1 At. Arsenik zusammengesetzt (Dumas gibt folgende Formel: 4 At. Kohlenst., 12 At. Wasserst., 2 At. Arsenik). Diesemnach ist daher das Alkarsin, wie schon oben angedeutet wurde, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsen vertreten wird. Die Entstehung des Alkarsins ist davon abzuleiten, daß die arsenige Säure aus dem wasserfreien essigsauren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber in Ermanglung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehalts mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reduzirten Arseniks auf das gebildete kohlensaure Kali seinen hinlänglichen Grund findet. — Um das Alkarsin zu bilden, würde also 1 At. wasserfreie Essigsäure 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung ausschieden.

Das Alkargen, dessen Entstehung aus dem Alkarsin bei dem Alkarsin angegeben worden ist, wird erhalten, wenn man letzteres, besonders im Anfange, nur sehr langsam mit Sauerstoff in Berührung setzt. Hat sich bereits eine Quantität Alkargen gebildet, so ist diese Vorsicht nicht mehr nöthig, indem die Oxydation des Alkarsin in dem Maß schwieriger erfolgt, als der Gehalt an Alkargen in der Flüssigkeit zunimmt. Anfangs scheiden sich schöne Krystalle von Alkargen aus, die man indessen wegen der großen Selbstentzündlichkeit des sie umgebenden Alkarsins nicht mechanisch trennen kann. Später verdickt sich die ganze Flüssigkeit zu einer weißen einen Stich ins Braune zeigenden körnigen Masse, welche aus Alkargen und Hydrarsin besteht, welches letztere unerträglich riecht und im Wasser leicht auflöslich ist; zugleich bildet sich auch eine kleine Menge arseniger Säure. Diese Masse wird, nachdem sie durch Auspressen zwischen Löschpapier größtentheils von Hydrarsin befreit worden, in kochendem absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Alkargen heraus. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem kleinen Filter gesammelt und einigemal mit absolutem Alkohol zur Entfernung des Hydrarsins abgewaschen, das sich leichter darin auflöst als das Alkarsin. Durch mehrmaliges Auflösen und Behandeln mit Eisenoxydhydrat werden das hartnäckig anhängende Hydrarsin und die arsenige Säure dem Alkargen entzogen.

Das reine Alkargen besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in spröden, glasglänzenden, völlig durchsichtigen farblosen, vollkommen ausgebildeten, geschobenen vierseitigen Säulen, die völlig geruchlos sind und einen kaum bemerkbaren Geschmack zeigen. An trockner Luft sind sie beständig; an feuchter zerfließen sie; Wasser und sehr verdünnter Alkohol löst sie in allen Verhältnissen auf; auch in absolutem Alkohol sind sie in geringer Menge auflöslich. Wasserhaltiger Äther löst ebenfalls etwas davon auf, dagegen wasserfreier Äther keine auflösende Kraft auf sie äußert. Das Alkargen be-

sitzt eine, wiewohl nur äußerst schwache, saure Reaktion, und scheint sich mit Basen verbinden zu können; diese Verbindungen sind indessen so unbeständig, daß man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es eine gummiartige Masse. Mit Eisenoxydhydrat gekocht, entsteht eine braune eisenoxydhaltige Auflösung, die beim Abdampfen wieder ersetzt wird. Kupferoxydhydrat wird von der Lösung des Alkargens in großer Menge aufgenommen. Es bildet sich eine blaue Lösung, die, im luftleeren Raume abgedampft, eine blaue extractartige Masse hinterläßt. Schon beim Kochen dieser Lösung findet eine Zersetzung statt, indem sich höchst fein zertheiltes Kupferoxyd ausscheidet, das durch Filtriren nicht getrennt werden kann. Mit den Säuren vereinigt sich das Alkargen nicht. Eine Auflösung des letztern scheint keine Zersetzung zu erleiden. Es läßt sich unverändert bis auf 200° erhitzen, dabei zu einem ölartigen Liquidum schmelzend, das dann erst bei 90° wieder zu einer krystallinisch-strahligen Masse gesteht. Jedoch schon während des Schmelzens findet eine theilweise Zersetzung statt. Bei 230° ist dieselbe vollständig. Die Masse bräunt sich, und sich immer dunkler färbend, stößt sie nach Alkarsin riechende Dämpfe aus, dabei metallisches Arsen und arsenige Säure absetzend. Unter dem Einflusse stark desoxydirend wirkender Substanzen erleidet das Alkargen eine sehr merkwürdige Zersetzung. Bringt man z. B. Zinnchlorür mit einer Auflösung von Alkargen zusammen, so entsteht beim schwachen Erwärmen eine milchige Trübung, die sich bald zu ölartigen Tropfen ansammelt. Diese Tropfen stoßen an der Luft dicke weiße Dämpfe aus, erhitzen sich dabei und verbreiten den eigenthümlichen Geruch des Alkarsins. Ganz gleich wirkt auch die phosphorige Säure, besonders beim Erwärmen. Schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure, Kleesäure äußern jedoch keine reduzirende Wirkung auf das Alkargen. Schwefelwasserstoff bringt weder für sich, noch bei Gegenwart von freier Salzsäure die geringste Spur einer Fällung von Schwefelarsen in den Auflösungen des Alkargens hervor. Dagegen setzen sich beim Erwärmen ölartige Tropfen ab, die einen von Alkarsin durchaus verschiedenen, mehr lauchartigen Geruch besitzen.

Das Alkarsin und das Alkargen sind die ersten organischen Verbindungen, in welchen das Arsenik als solches in einer organischen Mischung auftritt, und die Stelle von Sauerstoff in den sauerstoffhaltigen, oder vielleicht auch von Stickstoff in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen vertritt. Sie reihen sich daher den organischen Schwefel-, Selen-, Chlor- ꝛc. Verbindungen an. Ebenso wenig als diese Substanzen in ihren organischen Verbindungen durch die bekannten Reagentien angezeigt werden, kann man das Arsen in dem Alkargen und Alkarsin erkennen.

Die Entstehung des Alkargens aus dem Alkarsin erklärt sich einfach durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser. Das Alkargen besteht demnach aus 4 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff, 5 At. Sauerstoff und 2 At. Arsen. (Das Alkarsin nach Dumas, als aus 4 At. Kohlenst., 12 At. Wasserst. und 2 At. Arsen bestehend, angenommen). Bunsen spricht

die Vermuthung aus, daß das Alkargen das Hydrat sey von (4 Kohlenst., 12 Wasserst., 2 Arsen) + 4 Sauerstoff, und daß das Hydratwasser durch Wasserstoffsäuren ersetzt werden könne.

In toxikologischer Beziehung zeigt das Alkargen merkwürdige Eigenschaften, über welche sich Bunsen folgendermassen äußert: Obgleich das Alkargen mehr als 78 Procent Arsenik und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniß enthält, wie sie in der Arsenikſäure enthalten sind, so zeigt es dessen ohnerachtet gar keine, oder doch höchst unbedeutende giftige Eigenschaften. Frösche, welchen kleine Gaben dieser Substanz, selbst bis zu einem Gran, beigebracht waren, blieben mehrere Tage gesund und starben erst längere Zeit darauf, während diese Thiere schon auf $\frac{1}{10}$ Gran beigebrachter aufgelöster arseniger Säure nach einer Stunde starben.

Verhalten der arsenigen und Arsenik-Säure zu Fetten und fetten Ölen.

Nach Versuchen von Grundner (B. Repert. n. A. 11. B. S. 289) wird die arsenige Säure von fetten Körpern aufgenommen, diese mögen rein oder ranzig, wasserfrei oder ein wenig wasserhaltig sich befinden und bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit derselben digerirt werden. Diese Aufnahme von arseniger Säure ist nur eine Lösung, weil durch Wasser schon die arsenige Säure wieder entzogen werden kann, und daher, wenn arsenige Säure mit Fett und einer größeren Menge Wasser gekocht wird, das Fett keine arsenige Säure aufzunehmen im Stande ist.

Im Verhalten der Fettkörper gegen arsenige Säure herrscht außer der verschiedenen Lösungskraft kein Unterschied. Bei fast bis zum Siedpunkt des Fettes erhöhter Temperatur lösen 100 Theile Olivenöl 0,0448, Ricinusöl aber 9,2370 arsenige Säure auf.

Arsenikſäure verhält sich zu den Fettkörpern wie die arsenige Säure, nur wird solche durchgehends in einem größeren Verhältniß aufgelöst.

Auch Heimpel (B. Rep. 12. S. 1) hat Versuche über die Löslichkeit der arsenigen und Arsenikſäure in den fetten Körpern angestellt und ähnliche Resultate wie die vorbeschriebenen erhalten. Das Ricinusöl zeigte auch ihm die größte Auflöslichkeit auf diese Arsensäuren; ein ähnliches Verhalten fand auch mit gekochten Ölen und Fetten statt, wahrscheinlich vermöge des beim Kochen eingetretenen Zersetzungs-Processes dieser Substanzen. Die Arsenikſäure erlitt jedoch bei diesen Versuchen eine theilweise Zersetzung durch Abgabe von Sauerstoff an die Fette.

Zur Ermittlung des Arseniks in gerichtlich-medizinischen Fällen dienen die im 1. B. S. 415—420 angegebenen Reagentien, von denen jedoch nur der Schwefelwasserstoff, das schwefelsaure Kupfer, das Kalkwasser und die Silbersalpeterlösung genau charakterisirende Reaktionen hervorbringen.

Die Vorsichtsmaßregeln, die bei Anwendung des Schwefelwasserstoffs beobachtet werden müssen, sind am angeführten Orte angegeben wor-

den. Bei Fällung sehr verdünnter Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff erhält man meist nur eine gelbe, durchs Filter gehende Flüssigkeit; man kann aber die Absetzung des Niederschlags augenblicklich bewirken, wenn der Flüssigkeit Kochsalz zugesetzt wird.

Das schwefelsaure Kupferoxyd bringt in der Auflösung der arsenigen Säure nur bei Zusatz von einem Alkali einen Niederschlag hervor (s. am angeführten Ort). Man muß indessen mit dem Zusatz der Alkalien vorsichtig seyn und einen Überschuß derselben vermeiden, denn das arsenigsaure Kupferoxyd ist im kaustischen Kali und Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Kalkwasser gibt in einer mit Theeabsud vermengten Lösung der arsenigen Säure eine dunkelgelbe, bald rothbraun werdende Färbung und dergleichen Niederschlag. Mit der Kalkerde verbindet sich übrigens die arsenige Säure zu basischem und neutralem arsenigsaurem Kalk. Der gewöhnliche arsenigsaure Kalk befindet sich im basischen Zustande. Läßt man Dämpfe arseniger Säure durch glühenden Ätzkalk streichen, so erhält man metallisches Arsen, ohne daß Sauerstoff entweicht. Es bildet sich nämlich dabei arsenigsaure Kalkerde, welche durchs Glühen zum Theil in arsenigsauren Kalk, Kalk und Metall zerfällt, worin der Grund der erwähnten Reduktion liegt.

Unter den Methoden, welche zur Darstellung des Arsens aus seinen Verbindungen befolgt werden, zeichnet sich die von Marsh (Edinburgh new Philosophical Journ. Oct. 1836 S. 229) angegebene sehr vortheilhaft aus.

Marsh ging von der Ansicht aus, daß die Darstellung des Arsens als Metall erreicht werden müsse, wenn man auf den Arsenik Wasserstoffgas, im Augenblick der Entbindung desselben, wirken läßt, indem dieses die Arsenikverbindung desoxydiren und mit dem reduzirten Arsenik zu Arsenikwasserstoffgas sich verbinden würde. So in Gaszustand versetzt, müßte der Arsenik von der Substanz, worin er enthalten ist, leicht sich trennen. Durch Versuche wurde diese Vermuthung vollkommen bestättigt.

Zündet man das Arsenikwasserstoffgas an, während es aus einer Röhre mit feiner Öffnung in die Luft ausströmt, so verbrennt zuerst der brennbarste Bestandtheil desselben, das Wasserstoffgas; es entsteht Wasserdampf, während sich der Arsenik entweder in metallischem Zustande oder als arsenige Säure absetzt, je nachdem das Gas theilweise oder ganz mit der Luft in Berührung kommt. Hält man z. B. ein kaltes Stück Fensterglas oder eine Porcellanplatte gegen die Flamme, so wird sich sogleich eine dünne Haut von metallischem Arsenik auf dessen Oberfläche absetzen; läßt man aber die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre streichen, so wird sich letztere in Zeit von einer halben Minute innen mit einem weißen pulvrigen Sublimat von arseniger Säure überziehen. Richtet man die Flamme hingegen schief in die Röhre, so daß sie das Glas streift, so setzt sie den Arsenik zum Theil in metallischem Zustande ab. Hält man in letzterem Fall die Röhre, während sie noch warm ist, an die Nase, so bemerkt man den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch des Arsens. Das Arsenwasserstoffgas hat ebenfalls ganz den-

selben Geruch; man muß aber nur mit großer Vorsicht riechen, da es so höchst giftig beim Einathmen wirkt.

Der zu diesen Versuchen von Marsh angewandte Apparat besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche etwa ⅜ Zoll inneren Durchmesser hat und in Form eines Hebers gebogen ist; der kürzere Schenkel ist ungefähr 5 und der längere beiläufig 8 Zoll lang. Ein Sperrhahn, welcher sich in eine Röhre mit feiner Öffnung endigt, ist durch einen Kork gesteckt und mit demselben in der Öffnung des kürzeren Schenkels der Röhre luftdicht befestigt. Um den Apparat in senkrechter Stellung zu befestigen, dient ein Holzblock, welcher den untern Theil der Stütze aufnimmt, und in demselben Block befindet sich auch eine Vertiefung für den Bug der Röhre. Zwei Kautschuckstreifen halten die Röhre fest an der Stelle. (Abbildungen dieses Apparats befinden sich in B. Repert. 9. Brand. Archiv 13 S. 89). Ist die auf Arsenik zu prüfende Substanz fest, wie z. B. Brod, Pasteten u. s. w., so kocht man diese mit 2—3 Unzen Wasser aus, und filtrirt, um die festeren Theile abzusondern. Dicke Brühen, den Inhalt des Magens u. s. w. rührt man ebenfalls mit Wasser an und filtrirt; dünne Suppen, Wein, Bier, Branntwein ꝛc. kann man ohne vorläufige Behandlung anwenden.

Wenn der Apparat gebraucht werden soll, senkt man ein etwa einen Zoll langes Stück von einem Glasstabe in den kürzeren Schenkel und bringt hierauf ein Stück reines Zinkblech hinein, welches etwa 1½ Zoll lang, einen halben Zoll breit und doppelt gebogen ist, so daß es in der Röhre so lange herabsinkt, bis es durch das zuerst eingelegte Glasstück aufgehalten wird. Hierauf befestigt man den Sperrhahn, welcher mit einer Röhre mit feiner Öffnung versehen ist, an seiner Stelle, den Griff so drehend, daß der Hahn offen bleibt. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit vorläufig mit 1½ bis 3 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 7 Wasser) vermischt worden ist, gießt man davon in den langen Schenkel so lange, bis sie in dem kurzen beiläufig einen Viertelzoll unter dem Kork steht. Es erheben sich dann bald Gasblasen von dem Zink, welche aus reinem Wasserstoffgas bestehen, wenn kein Arsenik vorhanden ist; enthält die Flüssigkeit aber Arsenik in irgend einer Form aufgelöst, so wird das Gas aus Arsenwasserstoffgas bestehen. Die ersten Portionen Gas läßt man entweichen, um die im Apparate noch befindliche atmosphärische Luft mit sich zu führen, und schließt dann den Hahn, worauf das Gas in dem kürzern Schenkel sich sammelt und die Flüssigkeit in den längern Schenkel hinauftreibt, bis sie im kürzern unter dem Zinkstück steht, worauf alle weitere Gaserzeugung aufhört. Das Gas befindet sich nun unter dem Druck einer 7 bis 8 Zoll hohen Flüssigkeitssäule, daher beim Öffnen des Hahns mit einiger Heftigkeit ausströmend; wird es nun schnell angezündet (am besten durch einen Assistenten) und man hält dann ein Stück Fensterglas horizontal über die Flamme, so daß die Verbrennung etwas verzögert wird, so setzt sich der Arsenik im metallischen Zustande auf dem Glas ab, indem in diesem Falle der Sauerstoff der Luft nur den Wasserstoff verbrennt. Wenn kein Arsen vorhanden ist, sieht die Flamme

ganz anders aus; das Glas wird zwar im ersten Augenblick durch das neu gebildete Wasser, welches sich darauf absetzt, getrübt, in wenigen Sekunden steigt aber die Hitze so, daß es vollkommen klar wird und oft sogar in Stücke zerbricht. — Will man den Arsenik als arsenige Säure haben, so hält man eine Glasröhre, von ¼—½ Zoll Durchmesser und 8—10 Zoll lang, senkrecht über den brennenden Gasstrom, wo der Arsenik vollkommen verbrennt und die Innenwand der Röhre mit arseniger Säure beschlägt, deren Menge mit dem Arsengehalt der Flüssigkeit in Verhältniß steht. Hält man die Glasröhre unter einem Winkel von beiläufig 45 Grad über die Flamme, so hat man in demselben Versuch drei Proben für den Arsenik: in dem vordern von der Flamme getroffenen Theile der Röhre setzt sich metallischer Arsenik ab, in kurzer Entfernung davon der weiße Beschlag der arsenigen Säure und an den Enden der Röhre nimmt man den Knoblauchgeruch wahr. — So wie das während der Oxydation erzeugte Gas sich vermehrt, fällt die saure Mischung in den Schenkel der Röhre zurück und kommt also wieder mit dem Zink in Berührung, wo die neue Gasentwicklung wieder anhebt; wird dieses Gas geprüft, so zeigt es sich ebenfalls arsenikhaltig, und dieser Proceß kann so oft, als nöthig ist, wiederholt werden, bis endlich das Gas nur noch aus reinem Wasserstoff besteht.

Sind die zu prüfenden Flüssigkeiten von einer schleimigen Beschaffenheit, so bildet sich oft viel Schaum in der Röhre, wodurch das Ausströmen des Gases wohl verhindert werden kann. Damit dieses entweder gar nicht oder doch nur in geringem Grade statt finden kann, bestreiche man vor Einbringen der Flüssigkeit den kurzen Schenkel innen mit Öl oder Talg, oder bringe vor Einsetzen des Hahns einige Tropfen Alkohol oder Baumöl auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Röhre mag übrigens anfangs noch so viel Schaum enthalten, so wird nach einer bis zwei Stunden ihr Inneres klar geworden seyn, indem die Blasen bersten, ohne daß die Resultate dadurch beeinträchtigt werden.

Nach jeder Operation muß der Apparat sorgfältig gereinigt werden, um sicher zu seyn, daß kein Arsenik in irgend einem Theile desselben zurückgeblieben ist. Den mit Wasser ausgewaschenen Apparat versieht man mit Zink, Wasser und 2 Drachmen verdünnter Schwefelsäure, und darauf mit dem Sperrhahn. Es wird Wasserstoffgas frei, welches die Röhre füllt. Öffnet man den Hahn, zündet das Gas an und hält ein Fensterglas über die Flamme, so wird sich Arsenik darauf absetzen, wenn solcher noch in dem Apparat zurückgeblieben war. Dann muß die Operation so oft wiederholt werden, bis das Glas nach dem Versuche vollkommen rein bleibt.

Daß man sich vor Anstellung der Versuche von der Reinheit des Zinks, so wie der Schwefelsäure überzeugt haben muß, versteht sich von selbst, da der im Handel vorkommende Zink, desgleichen auch die Schwefelsäure nicht selten arsenikhaltig sind. Um sich von der Reinheit des Zinks zu versichern, braucht man nur ein Stückchen desselben mit etwas verdünnter Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, und das entwickelte Gas über den Hahn

anzuzünden; setzt sich dabei auf der Glasplatte keine metallische Haut und in der offenen Röhre keine arsenige Säure ab, so ist der Zink hinreichend rein und brauchbar für diesen Zweck. Die Schwefelsäure zeigt sich als rein von Arsenik, wenn das mit der verdünnten Säure und reinem Zink entwickelte Wasserstoffgas auf gleiche Weise geprüft wird.

Buchner jun. (Rep. 9. S. 234) hat zur Ausführung des Marsh'schen Verfahrens einen sehr einfachen Apparat angegeben, mit welchem ebenfalls ein ganz sicheres Resultat gewonnen werden kann. Man bringe die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Zinkstückchen in ein Setzkölbchen oder in eine kleine Arzneiphiole, säure sie mit so viel Schwefelsäure oder Salzsäure an, daß nur langsame Gasentwicklung statt finde, füge mittelst eines durchbohrten Korkes eine Gasentwicklungsröhre an und fange das sich entwickelnde Gas unter Wasser in einer kleinen Glocke (ein Opodeldoc-Gläschen leistet denselben Dienst) auf. Ist diese mit Gas gefüllt, so ziehe man sie in senkrechter Stellung aus dem Wasser und bringe in demselben Momente eine Flamme unter die Mündung, um das Gas anzuzünden, während dem man die Mündung aufwärts kehrt und gegen die Nase hält. Waren in der Flüssigkeit nur Spuren von Arsenik, so erkennt man diese durch den knoblauchartigen Geruch des verbrennenden Gases; bei größern Mengen desselben setzen sich außerdem noch nach dem Verbrennen glänzend schwarze Flocken von reduzirtem Arsenik an der innern Wandung der Glocke an, und der Geruch ist viel stärker und bei noch größeren Quantitäten überzieht sich die ganze Glocke theils mit einem metallglänzenden Überzug, theils, und besonders an der Mündung, mit einem weißen Anflug von arseniger Säure. Daß man zu dem sich entwickelnden Gase selbst nicht riechen darf, versteht sich bei der höchsten Giftigkeit des Arsenikwasserstoffs von selbst; ohne Nachtheil kann aber dieses bei dem verbrannten Gase geschehen.

Liebig (Annal. d. Ph. XXIII. S. 217) bemerkt über die Marsh'sche Prüfungsmethode, nachdem er sich gleichfalls von ihrer großen Empfindlichkeit überzeugt hat, daß man sich besonders vorsehen muß, daß in der zu prüfenden Flüssigkeit keine fremden Metalle sich befinden. Löst man z. B. Eisen in Salzsäure auf und läßt die Flamme des sich entwickelnden Wasserstoffgases gegen eine Porcellanscherbe strömen, so wird diese stets mit einem starken schwarzen Anfluge bedeckt, der nur metallisches Eisen ist, wie man sich durch dessen weitere Prüfung leicht überzeugen kann.

Liebig gibt noch folgendes vereinfachte Verfahren bei Anwendung der Marsh. Methode an: Jede durch einen Korkstöpsel verschlossene Glasflasche, jedes Medizinglas genügt zur Aufnahme der auf Arsenikgehalt zu prüfenden Substanzen, welchen man die nöthige Menge Wasser, etwas Zink und Schwefels. hinzusetzt. Das sich entwickelnde Gas läßt man durch eine im rechten Winkel gebogene und in eine Spitze ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche in den durchbohrten Korkstöpsel luftdicht eingeführt worden, entweichen, und prüft dasselbe erst auf seinen Geruch und auf die Flamme, mit welcher es verbrennt, wobei es wohl kaum zu erinnern nöthig ist, daß

das Anzünden des entweichenden Gases erst nach einiger Zeit geschehen darf, bis man nämlich sicher ist, daß alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt und keine Explosion mehr zu besorgen ist. Erhitzt man hierauf die Glasröhre, etwa 2 Zoll von der Ausmündung, durch eine untergesetzte kleine Alkohollampe bis zum starken Glühen, so sieht man, wenn auch nur ein äußerst geringer Arsenikgehalt in der zu prüfenden Masse vorhanden war, sehr bald an dem ausgezogenen Theile der Glasröhre den schwarzen Anflug von metallischem Arsen sich ansetzen, welches sich sehr leicht durch die Lampe zu spiegelndem Metall zusammentreiben läßt.

Da das Arsenwasserstoffgas die Eigenschaft besitzt, in der Hitze das Arsenik abzusetzen, so braucht man dasselbe, wie Berzelius vorschlägt, nur durch eine Röhre zu leiten, die an einer Seite glühend gemacht ist; das Arsenikwasserstoffgas zerfällt dann in Arsenik, welches sich etwas weiterhin auf einer kalten Stelle des Glases niederschlägt, und in Wasserstoffgas, das rein davon geht. Wenn man zur größern Sicherheit eine kleine gewogene Menge von mit Wasserstoff reduzirtem Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legt, so erhält man weißes Arsenikkupfer, und kann so das Arsenik, welches dem Wasserstoffgase folgte, mit der äußersten Genauigkeit wägen.

Die Marsh'sche Methode hat demnach das Vorzügliche, daß sie bei großer Einfachheit in ganz kurzer Zeit eine Sicherheit bei sehr kleinen Mengen Arsenik gewährt, wie keine der bisher bekannten Methoden. Der charakterische Geruch des Arsenwasserstoffgases, das Brennen desselben mit hellblauer Flamme sind Erkennungsmittel für die Gegenwart des Arseniks, deren Empfindlichkeit fast keine Grenze zu haben scheint. — Indessen unterliegt es keinem Zweifel, daß durch die Entdeckung des Antimonwasserstoffgases (s. oben Antimon) die so elegante Marsh'sche Methode, Arsenik als Arsenwasserstoff zu entdecken, etwas von ihrer Vortrefflichkeit verlieren muß, so lange wir kein Mittel besitzen, beide Gasarten auf eine recht leichte, sichere und entscheidende Weise zu unterscheiden, indem Antimonialvergiftungen besonders durch Brechweinstein wohl ebenfalls vorkommen dürften.

Das Antimonwasserstoffgas hat nämlich, wie schon am angeführten Orte erwähnt wurde, mit dem Arsenwasserstoffgas die größte Ähnlichkeit und entwickelt sich stets, wenn metallisches Antimon oder irgend eine Verbindung desselben (z. B. Brechweinstein ꝛc.) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung kommt.

Das Antimonwasserstoffgas läßt sich beim Ausströmen aus einer Öffnung entzünden und brennt, dem Arsenwasserstoff ähnlich, mit grünlichblauer Flamme unter Bildung weißer, dicker Dämpfe, die sich an kalte Körper als ein halbkrystallinisches Oxyd absetzen. Hält man ein Stück kaltes Glas oder Porcellan in die Flamme hinein, so schlägt sich eine metallische Kruste darauf nieder. Läßt man die Flamme wie bei Marsh's Prüfungsmethode auf Arsenik (s. oben) in eine Glasröhre streichen, so setzt sich zunächst der Flamme eine Metallschicht, weiterhin eine weiße Oxydschicht ab. Es ist also Arsen und Antimon in diesem Fall schwierig zu unterscheiden. Allerdings erscheint

der Antimonanflug bei gleicher Dicke silberglänzender und metallischer, als Arsen, aber ein dicker Arsenanflug wird vom Antimon und ein dünner Antimonanflug von Arsen nicht zu unterscheiden seyn. — Was den Geruch des Antimonwasserstoffgases anbetrifft, so ist derselbe zwar eigenthümlich, nähert sich aber doch dem des Arsenwasserstoffgases sehr (was jedoch von Buchner jun. Repert. 13 S. 248 und Pfaff Br. Arch. 14 S. 171 verneint wird) und ist nur der Stärke nach etwas von letzterm verschieden (s. Thompson Pharm. C. B. 1837 S. 366. Dulk Arch. der Pharm. 14. B. S. 165). Dulk (am angef. Ort) ist daher mit Thompson einverstanden, daß beide Gasarten durch den Geruch nicht mit Bestimmtheit unterschieden werden können, es sey denn, daß man die fragliche Gasart mit dem absichtlich bereiteten Arsenwasserstoffgas vergleiche. Überhaupt kann der knoblauchartige Geruch nie als ein beweiskräftiges, immer nur als ein accessorisches Merkmal des Arsens anerkannt werden (Sobernheim und Simon Handb. der Toxicologie 1838, S. 221). Etwas deutlicher ist die Farbe unterschieden, mit welcher die beiden Gasarten verbrennen, indem die Farbe des brennenden Arsenwasserstoffgases entschieden hellblau ist, die vom Antimonwasserstoffgase aber deutlich ins Graue spielt. Erhitzt man das aus der oben beschriebenen in einer spitzausgezogenen Glasröhre nach Liebig's Methode ausströmende Antimonwasserstoffgas, wie das Arsenwasserstoffgas, 2 Zoll vor der Mündung durch eine untergesetzte kleine Alkohollampe, so setzt sich auch hier ein Häutchen von metallischem Antimon an, welches allerdings dem Arsenanfluge ähnlich ist und möglicherweise einen Irrthum herbeiführen kann. Eine andere merkwürdige Eigenschaft desselben, worin es ganz mit dem Arsenwasserstoffgas (und auch dem ölerzeugenden Gase) übereinkommt, ist, daß es durch Glühhitze in seine Bestandtheile zerlegt wird, und sich dann das Antimon an kalte Stellen als metallischer Anflug mit einem eigenthümlichen Glanze absetzt.

Folgende Unterschiede im Verhalten beider Gasarten sind die deutlichsten:

1.) Läßt man zu Antimonwasserstoffgas etwas Chlorgas treten, so scheidet sich kein metallisches Antimon aus, es bildet sich nur eine geringe Menge Antimonchlorid, welches man durch Schwefelwasserstoffgas entdecken kann. Arsenikwasserstoffgas aber, zu welchem man eine geringe Menge Chlor treten läßt, setzt an den Wandungen der Glocke viel metallisches Arsen ab, selbst wenn das Gas mit dem 40 bis 50fachen Volumen reinen Wasserstoffs gemischt ist. Es ist aber durchaus nöthig, daß man das Chlor nur in sehr geringer Menge zutreten lasse; denn ohne diese Vorsicht würden die Arsenikschichten nicht erscheinen oder unmittelbar nach ihrer Entstehung wieder verschwinden.

2.) Erhitzt man den Anflug in der Röhre, so unterscheiden sich beide oft genannte Metalle sehr wesentlich durch die Leichtigkeit, mit welcher das Arsen mittelst der Alkohollampe von einer Stelle zur andern getrieben werden kann, wobei an der Mündung der Röhre der charakteristische Geruch des Arsens sehr deutlich erkannt wird, wogegen das Antimon erst stärkerer und

und längere Zeit hindurch einwirkender Hitze weicht, und sich wieder dicht über der erhitzten Stelle ansetzt; an der Mündung der Röhre entwickelt sich zwar auch ein eigenthümlicher, dem des metallischen Arsens etwas ähnlicher Geruch, aber bedeutend schwächer.

3.) Befeuchtet man die durchs Glühen beider Gasarten erhaltenen Metallspiegel mit einem Tropfen Königswasser aus 2 Theilen concentrirter Salzsäure und einem Theil Salpetersäure, so verschwinden beide Metallschichten ohne Beihülfe von Wärme. Fügt man alsdann beiden Lösungen Schwefelwasserstoffgas hinzu, so entsteht beim Arsenik ein pulveriger goldgelber Niederschlag, beim Antimon aber ein orangerother; ersterer verschwindet durch einige Tropfen Ammoniak, was beim letztern nicht der Fall ist.

Letzteres Unterscheidungsmittel ist unstreitig das einfachste und entscheidendste. — Übrigens geht die Empfindlichkeit der Marsh'schen Methode für das Antimon so weit, wie für den Arsenik. Sie kann daher zur Prüfung des Antimons und der Antimonpräparate auf einen Arsenikgehalt nicht mehr angewendet werden. Bei gerichtlich-medizinischen Fällen bleibt das Marsh'sche Verfahren zur vorläufigen Prüfung einer verdächtigen Flüssigkeit u. s. w. immer sehr schätzbar, nur muß das nach dieser Methode reduzirte Metall nothwendig erst weiter chemisch geprüft werden, wenn Sicherheit erzielt und Irrthum von den gefährlichsten Folgen verhütet werden soll. Diese Methode ist also der zeither befolgten geradezu entgegengesetzt (s. Marx Pogg. Annal. 43, S. 390), denn während man sonst zuerst Schwefelarsenik darzustellen suchte, um diesen zu reduziren, wird hier zuerst die Reduktion vorgenommen und dann Schwefelarsenik gebildet. — Es sind aber deswegen die andern Methoden zur Ausmittlung des Arseniks keinesweges zu vernachlässigen; man muß daher einen Theil des Corpus delicti bei Seite thun, um ihn zu anderweitiger Untersuchung zu verwenden, wenn man durch das Marsh'sche Verfahren in Zweifel gelassen wird, ob man es mit Arsenik oder Antimon zu thun habe. Simon (B. Repert. B. 15 S. 221) hat noch Versuche angestellt, ob und in wie weit Arsenikwasserstoffgas sich im Antimonwasserstoffgas entdecken lasse und gefunden, daß es für den mit allen hieher gehörigen Erscheinungen vollkommen Vertrauten keine besondern Schwierigkeiten hat, $\frac{1}{10}$ dieses Metalls im Antimon zu entdecken. Man löst nämlich den metallischen Anflug in überschüssiger Säure auf, verdünnt die Lösung etwas mit Wasser und fügt Schwefelwasserstoffgas hinzu; es fällt das Schwefelantimon als rothgelbe Flocken nieder und die Flüssigkeit, in welcher diese schwimmen, ist hellgelb gefärbt, ein Zeichen des Arseniks, wo hingegen beim bloßen Antimon die Flüssigkeit klar oder wenig gefärbt erscheint. Wenn man aber eine sehr geringe Menge Antimonanflug zu behandeln hat, so zeigt sich bisweilen auch ein hellgelber Niederschlag, der sich nur schwer senkt. Man erkennt aber selbst geringe Mengen Arsenikwasserstoff, dem Antimonwasserstoff beigemengt, noch auf manche andere Art; so ist z. B. die gelbe Färbung, welche wenige Blasen Arsenikwasserstoffgas in einer Sublimatauf-

lösung hervorbringen, und die nicht durch die weiße des Antimonwasserstoffs verdeckt wird, eine ganz feine Reaktion. So hinreichend beweisend diese Erscheinungen nun auch sind, den Chemikern das Arsenik nachzuweisen, so wenig genügen sie für solche Fälle, wo es sich um Menschenleben handelt; ja selbst die Prufung des Metallanflugs an der Porcellanplatte mit Schwefelwasserstoff gewährt keine hinreichende Sicherheit. Sie führt uns nur zu dem Punkt zurück, von dem ausgegangen wurde; denn eben weil die Reaktion mit Schwefelwasserstoff auf die Metalle, weil die dabei sich zeigenden Färbungen nicht für untrüglich genug und hinreichend überzeugend gehalten wurden, deshalb sollte unter keiner Bedingung die Reduktion verabsäumt werden. Noch viel weniger dürfte die Methode, die Metalle in der Glasröhre, wo sie durch Glühen der Gase sich abgesetzt haben, durch den verschiedenen Grad der Flüchtigkeit zu unterscheiden, in der gerichtlichen Chemie als beweiskräftig angesehen werden, und wird daher als unumstößlicher Beweis in gerichtlichen Fällen, als experimentum crucis, nur noch die trockne Reduktion (Reduktion des Arsens aus Schwefelarsen) angesehen werden. — Die Marsh'sche Methode kann daher nicht an die Stelle der bisher angewendeten trocknen Reduktion gesetzt werden, nämlich als eigentliches Hauptkriterium, durch welche erst alle andern Reaktionen beweiskräftig werden und mittelst welchem auch dem Richter ein augenscheinlicher Beweis von der Gegenwart des Giftes gegeben werden kann. Der große Werth der Marsh'schen Methode als Reagens auf Arsenik ist durchaus nicht zu verkennen, ja es ersetzt, wie man glauben darf, die Summe aller übrigen Reagentien auf dieses Metall und vereinfacht die Untersuchung einer des Arsenikgehalts verdächtigen Flüssigkeit außerordentlich.

Auch Reinsch (Repert. d. Pharmac. 14. B. S. 216) hat sich durch Versuche überzeugt, daß wenn Antimon und Arsen gleichzeitig vorhanden sind, kein anderer Weg übrig bleibt, als die von Simon angegebene Methode (s. unten) in Anwendung zu bringen, nämlich die Metalle in der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu fällen und die Schwefelverbindungen mittelst Ätzkalk zu reduziren, wobei blos das Arsen reduzirt wird, während das Schwefelantimon unzersetzt bleibt. Doch müssen auch hierüber noch genaue Nachweisungen statt finden, ob nicht etwa bei etwas verstärkter Hitze auch Antimon reduzirt werden könne, wodurch denn auch diese Methode zu Täuschungen Veranlassung geben würde.

Die Methoden zur Reduktion des Schwefelarsens (s. 1. B. S. 425) bei gerichtlichen Fällen sind in neuester Zeit mit einigen andern vermehrt worden. Simon's Methode (Poggend. Ann. B. 39. S. 151) gründet sich auf die Anwendung der glühenden Kalkerde, die durchstreichenden Dämpfe des Schwefelarsens zu zerlegen, und ihre weitere Ausführung besteht in Folgendem: Eine Glasröhre von etwa 2 Linien im Durchmesser und drei Zoll lang, wird an dem einen Ende zugeschmolzen und so ausgezogen, daß sie auf 1—1½ Zoll einen Durchmesser von etwa ¾ Linien bekommt. In die Spitze des geschmolzenen Röhrchens wird das zu reduzirende, vollkommen trockne

Schwefelarsen gebracht, welches behutsam vom Filtrum getrennt werden muß, damit keine Papierfasern eingemengt werden. Ein Zehntel-Gran reicht vollkommen hin, und überhaupt gelingt die Arbeit mit kleinen Mengen gut. Die Stelle, wo das Schwefelarsen sich befindet, wird alsdann so lange gelinde erwärmt, bis es anfangen will zu sublimiren, wobei es sich braun färbt und sein Volumen sich bedeutend vermehrt. Unterläßt man dieß, so treibt später das Schwefelarsen, noch ehe es sich verflüchtigt, mit Heftigkeit die Kalkerde nach vorne und stört die Reduktion. Man glüht hierauf in einem Platinlöffel oder auf einem Platinblech zerfallenes Kalkerdehydrat, noch besser gebrannten Marmor, anhaltend und zwar so lange, bis man überzeugt seyn kann, daß alle Feuchtigkeit und etwaige Spuren von Kohlensäure entfernt sind, schüttet damit dem Raum über dem Schwefelarsen in dem ausgezogenen Theil der Glasröhre voll, so daß die Kalkerde einen Raum, etwa dem doppelten bis dreifachen Volumen des Schwefelarsens entsprechend, einnimmt, und sucht die leeren Zwischenräume durch leises Rütteln der Röhre auszufüllen. Da aber beim Erhitzen die Kalkerde leicht vorgetrieben wird und ihr beständiges Wiederansammeln mühevoll ist, so schüttet man auf den Kalk etwa ½ Gran verwitterter Soda und erhitzt erst diese, bis sie anfängt zu schmelzen und gleichsam einen festsitzenden Kork bildet, der aber genug Raum läßt, damit der dampfförmige Arsenik durchstreichen kann, wodurch der Kalk gehindert ist, vorzutreiben. Ein Drittel oder einen halben Zoll über der Kalkerde, da, wo der Metallanflug sich anlegen wird, zieht man nun wieder die Röhre so aus, daß das Arsenikmetall auf einen möglichst kleinen Flächenraum concentrirt wird. — Nachdem die Reduktion so vorbereitet ist, erhitzt man die Glasröhre, arbeitet man mit größeren Mengen und ist die Röhre stark, in der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge, bei kleinen Mengen und dünnen Röhren in der ruhig brennenden Flamme einer einfachen Alkohollampe, dabei so verfahrend, daß man den Kalk ganz vorn erhitzt, bis er glüht, dann immer mehr den hinterliegenden Theil in die Flamme hineinschiebt, jedoch so, daß das Schwefelarsenik nicht bis zum Verflüchtigen mit erhitzt wird. Wenn endlich der Kalk vollkommen glüht, schiebt man auch das Schwefelarsenik in die Flamme. Man wird bei einiger Aufmerksamkeit, und besonders wenn das Zimmer nicht sehr hell ist, bemerken, wie im Augenblicke, wo sich das Schwefelarsenik verflüchtigt, durch die Masse des glühenden Kalks ein momentanes helleres Licht hinzieht, als sicheres Zeichen der chemischen Reaktion, und man findet dann den metallischen Anflug in dem oberhalb der Kalkerde ausgezogenen Theil der Glasröhre.

Größere Mengen Schwefelarsenik möchten nur schwierig vollkommen zu reduziren seyn. Ein Theil derselben wird zwar stets metallisirt werden, aber weil es schwierig ist, die größere Menge Kalkerde vollkommen glühend zu erhalten, ohne daß das Glas sich biegt, so entweicht ein Theil Arsenik unzersetzt. Schon hält es schwer bei zwei Gran und gelingt am besten bei $\frac{1}{10}$ Gran und noch weniger. Bei weniger als 1 Milligramm war der Metallanflug noch sehr deutlich zu erkennen. Hat man sich einige Fertigkeit in die-

ser Reduktionsmethode erworben, so wird man leicht die Stelle schon vorher angeben können, wo das Arsenmetall sublimiren muß, und dieselbe etwas ausziehen, um den Anflug auf eine möglichst kleine Fläche zu konzentriren. Den Metallanflug, welcher einen vorzüglich schönen Glanz besitzt, kann man in dem ausgezogenen Theil der Röhre noch etwas zusammentreiben, um ihn sichtbarer und glänzender zu machen; es ist aber bei kleinen Mengen vor dem öftern Hin- und Hertreiben zu warnen, wobei es sich nicht selten ereignet, daß der Spiegel ganz verschwindet, und nicht wieder zusammen zu treiben ist.

Buchner jun. (Rep. 9. S. 240) hat diese Methode, Schwefelarsenik zu reduziren, mehrmals wiederholt, und sie als sehr genau und sicher gefunden. Es ist aber Bedingniß zum guten Gelingen der Operation, daß man Simon's Vorschrift genau befolgt. Nimmt man zu viel Ätzkalk und erhitzt diesen zu schwach, so verschwinden die Dämpfe des Schwefelarseniks ganz und gar im Kalk, und es scheint sich ein arsenikgeschwefelter Kalk zu erzeugen, welcher auf Zusatz von Salzsäure dann wieder gelben Schwefelarsen ausscheidet. Selbst bei Anwendung von weniger Kalk und bei Erhaltung eines schönen Metallspiegels scheint dennoch ein kleiner Rest unzersetzten Schwefelarsens beim Kalke zu bleiben, wenigstens gibt derselbe auch nach langem starkem Glühen beim nachherigen Auflösen in Salzsäure neben entweichender Schwefelwasserstoffsäure eine gelbe Färbung und einen leichten gelblichen Niederschlag.

Später hat Simon seine Methode in so fern vervollkommt, als er dem wohl ausgeglühten kaustischen Kalk etwa die Hälfte seines Volumens in einem bedeckten Tiegel geglühtes Kohlenpulver zumischt, und mit dieser Mischung, die sich in einer wohlverschlossenen Flasche lange Zeit sehr gut aufbewahren läßt, wie früher angegeben worden, verfährt. Man erreicht dadurch den Zweck, daß alles Arsenik reduzirt wird, und man auch von der kleinsten Quantität noch einen schönen reinen Metallspiegel erhält.

Um Schwefelarsen von Schwefelantimon zu scheiden, gibt Simon (Poggend. Ann. XL. S. 414) folgende Vorschrift: Man schmelze in einer 3—4‴ weiten Glasröhre 30—40 Gran chlorfreien Salpeter, bis er fließt und einen Stich ins Gelbliche annimmt, trage dann die zu untersuchende Schwefelverbindung (auch wenn sie organische Beimischungen enthält) allmählig in Portionen von ½ Gran ein; ist Schwefelantimon zugegen, so trübt sich der Salpeter von ausscheidender Antimonsäure; nach dem Eintragen erwärmt man noch kurze Zeit, läßt erkalten, schneidet die Glasröhre ab, nimmt die Masse heraus, löst sie in Wasser, filtrirt, setzt Salpetersäure zu, welche die von organischen Beimengungen herrührende Kohlensäure austreibt, und setzt nun salpeters. Silber und darauf vorsichtig Ammoniak zu. Es wird, wenn auch nur wenig Schwefelarsen vorhanden war, sich bald ein rother Niederschlag oder wenigstens eine rothe Zone von arsenicksaurem Silber erzeugen. Das vorhandene Antimon wird zu Antimonsäure oxydirt, welche sich zum größten Theil ausscheidet und vom Wasser zurückgelassen wird. Auf

diese Weise lassen sich 5 PC. Schwefelantimon auffinden; ist weniger davon vorhanden, so gelingt die Nachweisung nicht gut, weil die Arsenikſäure zu verdünnt und durch das mitaufgelöste viele antimonsaure Kali, welches auch auf das Silbersalz wirkt, zu sehr verdeckt wird. Endlich wird bei grossem Überschuß von Schwefelantimon der Salpeter bald fest, die Zersetzung erfolgt unter lebhafter Reaktion, bei welcher Arsenik in Dämpfen verloren geht.

Berzelius (Jahresbericht 17 S. 193) wendet zur Reduktion des Schwefelarsens mit großer Bequemlichkeit eine lockere Kohle an, welche durch Eintauchen in eine Lösung von kohlensaurem Natrum mit derselben getränkt, darauf getrocknet und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht worden ist. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von einer halben Linie innern Durchmesser wird erst das Schwefelmetall gelegt, und darauf ½ bis 1 Zoll lang Stückchen von dieser Kohle, welche oben zusammengebackt werden; darauf wird das Rohr vor der Kohle in eine feine Spitze ausgezogen. Zuerst wird nun die Kohle über einer Alkohollampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, und dann das Schwefelmetall in die Flamme gebracht. Das Schwefelmetall vereinigt sich erst ohne Reduktion mit dem Natrum; aber allmählich bei voller Glühhitze, in welcher die Röhre erweicht und sich biegt, bildet die Kohle auf Kosten des Schwefels im Schwefelmetall, Schwefelnatrium und das Arsenik sublimirt vollständig in dem ausgezogen Theil Kohle. Offenbar kann dieselbe Methode auch auf die arsenige Säure angewandt werden. Bei Befolgung dieser Methode ist es aber, wie Simon (Pogg. Ann. XLII. S. 579) angibt, erforderlich, daß man die Kohlensplitter nicht kürzer anwendet, als Berzelius vorschlägt, und sie so auswählt, daß sie den Raum des Röhrchens, wo sie liegen, möglichst ausfüllen; man bemerkt alsdann keine Sublimation von Schwefelarsenik und erhält von der kleinsten Menge angewendeter Schwefelverbindung einen schönen Metallspiegel.

Dasselbe gilt auch von der gleich anzuführenden Runge'schen Methode.

Runge (Poggend. Ann. XLII 1631) bedient sich zur Reduktion des Schwefelarsens einer silberhaltigen Kohle, womit dieselbe sehr schnell und gut erfolgt. Man kocht Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, und dampft fast bis zur Trockne ab. Hierauf trocknet man die Splitter, ohne sie abzuwaschen, und glüht sie in einer Glasröhre. So sind sie zum Gebrauch fertig, und werden eben so angewendet, wie die Kohlensplitter ohne Silber bei der Reduktion der arsenigen Säure. Silber für sich reduzirt zwar auch das Schwefelarsen, allein das Metall sublimirt sich in kleinen Kügelchen und nicht in der Form des so charakteristischen Arsenikspiegels, wie es hier der Fall ist.

Die Reduktion des Schwefelarseniks, so wie die der arsenigen Säure läßt sich auch mit ameisensaurem Natrum leicht bewerkstelligen. Man mengt die Probe mit dem doppelten Gewicht dieses Salzes, welches dazu in dem möglichst trocknen Zustande sich befinden muß. Die Mengung geschieht am zweckmäßigsten in einem Uhrgläschen oder auch auf einem geknifften neuen

Kartenblatt mittelst des Reductionsröhrchens. Es findet aber beim Erhitzen der Mischung ein bedeutendes Aufbrausen statt, weshalb die Röhre nicht zu enge seyn darf; auch entweichen viele Wasserdämpfe, welche sich am kältern Theile condensiren und als Tropfen leicht wieder in den erhitzten Theil zurückfallen und die Röhre zersprengen können, weshalb es gut ist, letztere retortenartig gebogen anzuwenden. Setzt man jedoch dem mit der vorgeschriebenen Quantität des ameisensauren Natrums gemengten Schwefelarsen (oder arseniger Säure) noch etwas vollkommen trocknes kohlensaures Natrum hinzu, bis zu gleichen Theilen mit diesen, und erhitzt vorsichtig das Reduktionsröhrchen so, daß der vordere Theil zuerst in die Flamme gehalten wird und dann der in der Spitze der Röhre sich befindende Theil, so geht größtentheils die Reduktion sehr ruhig von statten, die Masse wird unbedeutend hervorgetrieben und das Arsenikmetall setzt sich dicht vor der Masse an, auch zum Theil in der Masse selbst, und muß dann durch vorsichtiges Erhitzen in einem Ring zusammengetrieben werden.

Hat man aus thierischen Substanzen den Arsenik nach der von Berzelius abgeänderten Rose'schen Methode (s. 1. Bd. S. 143) als Schwefelarsen geschieden, so gibt Liebig zu dessen Reduktion folgende Vorschrift: Man setze denselben in Ätzlauge, setze der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd zu, mit der Vorsicht, daß stets Alkali im Überschuß bleibt, wobei der Schwefel des Arsenikfulfürs an das Blei tritt, aller Arsenik aber in der Auflösung sich als arsenige Säure findet. Es wird nun so lange von dem Bleisalz zugesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt, d. h. bis alles Schwefelarsenik die erwähnte Zersetzung erlitten hat. Wird jetzt diese Flüssigkeit, ohne sie vom Schwefelblei zu befreien, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, ein Zinkstreifen hineingelegt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas langsam durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet, so bleibt der charakteristische Anflug des Arsens als schwarz metallischer Ring in dem kalten Theil der Röhre niemals aus. Diese Probe gibt selbst mit ¼ Milligramm Schwefelarsenik noch ein zuverläßiges Resultat. Auf diesem Wege bleibt übrigens stets in der Flüskeit bei dem Zinke eine gewisse Quantität Arsenik zurück, welcher natürlich dieser Reaktion entgeht. Als eine ganz zuverläßige Methode empfiehlt Liebig für die meisten Fälle folgende: Man löst den Schwefelniederschlag in Kalilauge (ist seine Quantität so gering, daß das Schwefelarsen von dem Filter nicht abgelöst werden kann, so übergießt man das Filter mit Kalilauge) und setzt dieser Auflösung so lange Silberauflösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keinen gelben Niederschlag mehr fallen läßt; stets muß hiebei Kali im Überschuß in der Flüssigkeit enthalten seyn. Hierbei entsteht unlösliches Schwefelsilber, alles Arsen bleibt in der Flüssigkeit als arsensaures Kali aufgelöst, man übersättiget sie nun schwach mit Salzsäure, scheidet sie alsdann durch Filtriren von dem Schwefel- und Chlorsilber, erhitzt sie zum Sieden, um die freie Kohlensäure zu entfernen und übersättigt sie alsdann mit Kalkwasser. Der Niederschlag ist arsensaurer Kalk, den man

scharf trocknet, mit ausgeglühtem Kohlenpulver mengt und auf die bekannte Weise (s. 1. B. S. 422) reduzirt. Anstatt die etwas saure Flüssigkeit mit Kalkwasser zu fällen, kann man nach Liebig sie auch geradezu zur Trockne im Wasserbade abdampfen, den Rückstand mit Kohle mengen und durch Glühen das Arsen daraus erhalten. Anstatt des salpetersauren Silberoxyds läßt sich mit denselben Resultaten salpetersaures Kupferoxyd benutzen, nur muß man alsdann vor der Sättigung mit Salzsäure das Schwefelkupfer und Kupferoxyd abfiltriren.

Gegenmittel bei Arsenikvergiftung.

Unter allen bis jetzt empfohlenen Gegenmitteln bei Arsenikvergiftungen hat sich das von Bunsen und Berthold zuerst empfohlene Eisenoxydhydrat (1. B. S. 784) am besten bewährt. Um dasselbe immer in einer zur Anwendung tauglichen Form zur Hand zur haben, ist es in den Apotheken in folgender Weise vorräthig zu halten: Man löse 3 Unzen reinen krystallisirten Eisenvitriol in Wasser, setze ½ Unze Schwefelsäure zu, erhitze die Lösung in einem schicklichen Gefäße und tröpfle Salpetersäure zu, bis sich kein Salpetergas mehr entwickelt (das Eisen folglich vollkommen oxydirt ist) und die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat; filtrire dann und fälle nach dem Erkalten durch Ammoniak in schwachem Überschuß; übergieße den Niederschlag mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser, lasse ihn absetzen, decantire und wiederhole dieß mehrmals. Den ausgesüßten Niederschlag fülle man in ein Glas und setze so viel Wasser zu, daß das Ganze ein Pfund beträgt. Fernere Zusätze sind im Allgemeinen nicht nothwendig; wenigstens alsdann nicht, wenn die arsenige Säure aufgelöst in den Magen gelangt ist; wurde dieselbe aber in größeren und kleineren Stücken verschluckt, so ist es nöthig, eine kleine Menge Ätzammoniak (Liquor Ammonii caustici) dem Eisenoxydhydrat bis zur schwachen alkalischen Reaktion hinzusetzen. Dieser Zusatz dient nur dazu, die Auflöslichkeit der festen arsenigen Säure zu vermehren, und dadurch eine schnellere Verbindung derselben mit dem Eisenoxyd zu bewirken. Da das Ammoniak nicht in die Zusammensetzung des gebildeten Salzes mit eingeht, also nur eine vermittelnde Rolle spielt, so darf man dasselbe keineswegs in größeren Gaben anwenden, als in welchen man dieses Mittel auch übrigens wohl zu gebrauchen pflegt; 10—12 Tropfen möchten daher den beabsichtigten Zweck schon hinreichend erfüllen (s. Sobernh. u. Simon Toxicolog. S. 206).

Wenn der Eisenvitriol, wie es zuweilen der Fall ist, Zinn enthält, so geht Zinnoxyd mit in das daraus bereitete Eisenoxydhydrat über und kann, wenn letzteres als Gegenmittel bei Arsenikvergiftung verabreicht wird, leicht Täuschungen veranlassen. Sarzeau (Journ. de Pharmac. XXIII. 609), der das Ausgebrochene eines angeblich mit Arsenik vergifteten und hierauf mit Eisenoxydhydr.. behandelten Individuums untersuchte, beobachtete dabei mehrere Reaktionen, die auf die Gegenwart von Arsenik schließen ließen, allein

es konnte kein metallisches Arsenik erhalten werden, sondern statt dessen eine kleine Menge Zinns, welches vorher als Zinnchlorid aufgelöst in der Reaktion auf Schwefelwasserstoff ꝛc. Ähnlichkeit mit arseniger Säure besitzt. Derselbe fand ferner, daß, wenn man 595 Theile reinen Zinns mit 5 Theilen Arseniks in mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure auflöst, es nicht mehr möglich ist, mit den gewöhnlichen Mitteln metallisches Arsenik zu erhalten. Es wird daher nöthig seyn, daß man die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, das man zur Darstellung des Hydrats benutzen will, der Einwirkung eines Stroms von Schwefelwasserst. aussetze, wodurch das Zinn entfernt wird.

Vor einiger Zeit fand man die in Frankreich und England aus Stearin bereiteten Lichter arsenhaltig. Die Fabrikanten setzten dem Stearin, welches zwar einen höhern Schmelzpunkt als Talg besitzt, aber leicht körnig wird und krystallisirt, zur Verhütung des letzten Umstandes Arsen zu, und es stellte sich den Untersuchungen Everett's zufolge heraus, daß jedes der untersuchten Lichter wenigstens 2 Gran, in der Regel 4 Gran Arsenik enthalten habe. Es ist natürlich, daß solche Lichter eine schädliche giftige Wirkung hervorbringen müssen. Dergleichen Lichter geben beim Ausblasen einen knoblauchartigen Geruch, und hält man einen Glascylinder umgekehrt über das brennende Licht, so setzt sich an den Wänden des Cylinders Arsen an. Bei den in Paris fabrizirten Lichtern erkannte die Commission, welcher die Untersuchung übertragen worden war, daß die Fabrikanten die Dochte in eine Arsenikauflösung tauchten, damit die Fettsäuresubstanz besser den Dochten anhafte. Man findet den Arsenik leicht, wenn man den Docht mit Wasser auskocht, etwas Salzsäure zusetzt und dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Gegenwärtig haben die Fabrikanten einfachere, unschädliche Mittel gefunden, die ihnen den Gebrauch des Arseniks entbehrlich machten.

Auch finden sich mitunter Papiere, die beim Anzünden einen starken Geruch nach Knoblauch zu erkennen geben, so daß man unwillkührlich an Arsenik erinnert wird. Brandes (Archiv d. Ph. 14 S. 327) digerirte eine Quantität dieser Papiere (10—12 Bogen), mit sehr verdünnter Ätzlauge, filtrirte die Flüssigkeit, sättigte sie mit Salpetersäure, und erhielt darin durch Schwefelwasserstoff wirklich einen geringen gelben Niederschlag, der gegen ¼ Gran betragen mochte, und der, in einer Reduktionsröhre behandelt, Arsenmetall ergab. Vielleicht war das Papier durch Chlor gebleicht, und rührte der Arsengehalt von einer bei der Chlorbereitung verwendeten arsenikhaltigen Schwefelsäure her.

Eine Arsenikweinsäure entsteht durch Reaktion von Arsensäure auf Alkohol, und ist der Schwefelweinsäure analog.

Aurum. (1. Bd. S. 428.)

Das Gold wird in neuerer Zeit im feinzertheilten Zustande als Arzneimittel angewendet und nach dem französischen Codex auf die Weise dargestellt, daß man Blattgold mit 10—12 Theilen schwefels. Kali zerreibt und das letztere wieder mit Wasser entfernt. — Das zur Porcellanmalerei bestimmte Goldpulver wird bekanntlich durch Zersetzung der Goldchloridauflösung mittelst einer Lösung von Eisenvitriol oder von Eisenchlorür erhalten (1. B. S. 429). Setzt man die Eisenoxydullösung zu der Goldlösung, so zeigt, selbst wenn die letztere sehr verdünnt ist, der Goldniederschlag glänzende Flächen und erscheint gleichsam blättrig, in welchem Zustande er sich nicht gut zum Vergolden eignet; gibt man aber im Gegentheil die Goldauflösung zu der verdünnten Eisenoxydulauflösung, so stellt der Niederschlag stets ein ganz feines Pulver dar. Man sieht daraus recht deutlich, welche Verschiedenheit im Produkt sich zeigt, je nachdem man das Fällungsmittel zu der Auflösung des auszufallenden Körpers setzt, oder umgekehrt die letztere zu dem erstern gießt. — Auch der Goldpurpur (1. B. S. 435) scheint in Frankreich als Arzneimittel angewendet zu werden. Er wird nach dem Codex aus einer kalt bereiteten Auflösung von 1 Zinn in 1 Salpetersäure und 2 Salzsäure, die man mit 100 dest. Wasser verdünnt hat, durch Zusatz einer Auflösung von 1 Goldchlorid in 200 dest. Wasser in kleinen Antheilen, bis kein Niederschlag mehr entsteht, ausgefällt. Der Niederschlag wird dann mit dest. Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Baryta. (1. B. S. 442.)

Die Bereitung des ätzenden Baryts durch Glühen des kohlens. Baryts mit Kohle erfordert eine so heftige und anhaltende Hitze, wie man sie in gewöhnlichen Öfen nicht leicht erzeugen kann. Daher erhält man auch nach diesem Verfahren nur wenig Baryt. — Auch die Methode, den Ätzbaryt durch Glühen des salpeters. Baryts darzustellen, ist äußerst langsam und gelingt nur gut im Platintiegel, denn ein hessischer Schmelztiegel wird bedeutend von der geschmelzenden Masse durchdrungen, bekommt auch leicht Sprünge und ein silberner Tiegel wird ebenfalls stark angegriffen. Die Zersetzung des Barytsalpeters gelingt aber nach Artus leicht, wenn man denselben mit Eisenfeile vermengt erhitzt, welches Verfahren auch Wittstein (Rep. 15. S. 360) sehr praktisch befunden hat. Letzterer vermengt 12 Drachmen Barytsalpeter (den man, wie S. 808 angegeben ist, ohne freie Salpeters. anzuwenden darstellen kann) mit 6 Drachmen Eisenfeile und glüht das Gemenge in einem geräumigen hessischen Schmelztiegel (weil ein starkes Aufschäumen dabei statt findet) so lange, als sich noch Dämpfe entwickeln, wozu nicht mehr als eine halbe Stunde Zeit erfordert wird, während ohne Zusatz von Eisen die Zersetzung des Barytsalpeters 5—6 Stunden erfordert haben würde. Die geglühte graubraune, ziemlich harte, in einen Klumpen vereinigte Masse ist

schnell in einem eisernen Mörser zu stoßen, mit dest. Wasser auszukochen und die filtrirte Flüssigkeit bis auf ⅔ zu verdampfen, wo nach dem Erkalten Baryterdehydrat krystallisirt. Man hat allerdings bei dieser Methode einen Verlust an Baryt, indem ein Theil davon mit dem Eisen verbunden bleibt, doch ist derselbe nicht sehr bedeutend und wird durch die andern Vortheile, welche diese Methode gewährt, hinreichend aufgewogen. Nach Mohr (Ann. d. Ph. 27 S.) erfolgt die Causticirung des salpeters. Baryts sehr leicht, wenn man demselben sein gleiches Gewicht Schwerspathpulver beimengt und das Gemeng in einem hessischen Tiegel, dessen Wände ebenfalls mit Schwerspathpulver ausgestrichen sind, bei ziemlich raschem Feuer erhitzt. Die Masse soll nicht aufsteigen und, nachher mit Wasser gekocht, eine bedeutende Menge Barythydrat liefern. Wittstein (am oben angeführten Ort) erhielt indessen bei Befolgung dieser Methode kein besseres Resultat, als mit Barytsalpeter allein.

Sämmtliche Barytsalze — mit Ausnahme des Schwerspaths — besitzen giftige Eigenschaften (1. B. S. 444), und der kohlensaure Baryt so wie das Chlorbaryum stehen in dieser Beziehung obenan. Das sicherste Gegenmittel nach Barytvergiftungen sind das Glauber- und Bittersalz. Diese Salze zerlegen das Gift auf chemischem Wege, damit eine ganz unschädliche und unauflösliche Verbindung (Schwerspath) erzeugend. — Die löslichen Barytsalze lassen sich übrigens durch ihr ausgezeichnetes Verhalten gegen die Schwefelsäure leicht ermitteln (s. 1. B. S. 445). Von dem ebenfalls weißen Niederschlage, den die Schwefels. in einem Bleisalze hervorbringt, unterscheidet sich die schwefels. Baryterde dadurch, daß sie, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, nicht schwarz wird wie das schwefelsaure Bleioxyd, und von der schwefelsauren Kalkerde ist sie schon dadurch verschieden, daß sich letztere etwas im Wasser auflöst und in dieser Auflösung durch ein sauerkleesaures Salz angezeigt wird. — Schwefelwasserstoff bringt in den Auflösungen der Barytsalze keinen Niederschlag hervor, Ätzammoniak ebenfalls nicht; dagegen scheidet kohlensaures Alkali einen weißen Präcipitat (kohlens. Baryterde) aus ihnen ab. Sauerkleesäure erzeugt in nicht zu koncentrirten Baryterdelösungen keinen Niederschlag.

In den Kontentis des Magens hindern die organischen Beimengungen die Fällung des Barytsalzes durch Vitriolsäure nicht. Man reinigt den Niederschlag durch Waschen mit Wasser und prüft ihn, ob er nicht aus schwefels. Kalkerde oder aus schwefels. Barytoxyd bestehe. Bei einer Vergiftung mit kohlensaurer Baryterde findet sich dieselbe entweder in den Kontentis oder in den ausgebrochenen Stoffen vor. Durch eine Löthrohrprobe mit Kohle läßt sich erkennen, ob man es nicht mit arseniger Säure zu thun habe, was man auch dadurch findet, daß ein Körnchen davon, in einer Glasröhre erhitzt, sich nicht sublimiren läßt. Man löst dieselbe hierauf in Salz- oder Salpetersäure auf, und erkennt die Baryterde, wie angeführt worden ist. Ist das im Magen gelangte Barytsalz durch Glauber- oder Bittersalz in schwefelsaure Baryterde umgewandelt worden, so rührt man die Kontenta oder aus-

gebrochene Massen mit Wasser an, gießt sie in hohe Cylindergläser, schlemmt die leichten Stoffe ab, jedoch gehörige Vorsicht anwendend, damit man von der, in so feinzertheiltem Zustande lange suspensirt bleibenden schwefelsauren Baryterde nicht zu viel verliert, kocht den gewonnenen Niederschlag mit einer Auflösung von kohlens. Kali oder Natrum anhaltend und übergießt den nach dem Kochen gesonderten Rückstand mit Salzsäure, wo die gebildete kohlensaure Baryterde sich darinn löst und aus dieser Lösung die Baryterde wieder abgeschieden werden kann.

Bismuthum (1. B. S. 450).

Die Angabe, daß sich das Wismuth an der Luft in ein Suboxyd verwandle, scheint daher zu rühren, daß das Wismuth sehr empfindlich gegen Schwefelwasserstoff, vielleicht auch gegen andere flüchtige Stoffe ist und daher an der Luft leicht anläuft; in trockner und feuchter Luft bleibt es in der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Das Wasser hat ebenfalls keine Wirkung auf das Wismuth; allein das durch Reduktion des basisch salpetersauren Wismuthoxyds im Kohlentiegel reduzirte Metall zersetzt bei sehr hoher Temperatur die Wasserdämpfe.

Bei dem Verhalten des Wismuths zur Salpetersäure (1. B. S. 166) ist noch zu erwähnen, daß wenn nur wenig Wismuth mit viel Salpetersäure von 1,40 in Berührung gesetzt wird und dasselbe mit einem Platinblech von großer Oberfläche in Verbindung kommt, sofort alle Auflösung aufhört und die Oberfläche des Wismuths rein metallisch erscheint. Hebt man aber den Contact auf, so bedeckt sich das Wismuth schnell mit einer schwarzen Kruste, die sich bald auflöst, worauf dann die Säure das Wismuth nur noch äußerst schwach angreift.

Das Wismuthoxyd ist in den fixen Alkalien auf nassem Wege unauflöslich. Es oxydirt sich aber nach Jacquelain unter gewissen Umständen bei Berührung mit Alkalien höher und das neue Oxyd (Wismuthsäure) verbindet sich mit dem Alkali; solcher Verbindungen soll es mehrere geben. — Nach Versuchen von Berzelius (Jahresbericht 13 S. 150 Anmerk.) zeigt das Wismuth keine Tendenz eine Säure zu bilden, denn nach dem Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalihydrat ist das Oxyd in demselben Zustande wie vorher.

Bromium (1. B. S. 454).

Mit Stickstoff geht das Brom eine Verbindung ein; dieselbe ist flüssig und dem Chlorstickstoff sehr ähnlich, enthält aber auch nach Milton Ammoniak.

Caffein (1. B. S. 460).

Oudry hat im Thee einen krystallinischen Körper (Thein genannt) gefunden, der spätern Untersuchungen zufolge mit dem Caffein identisch

ist und nach Mulder am besten erhalten wird, wenn man den Thee mit Wasser und Bittererde auskocht, wodurch die Gerbsäure des Thees sich mit der Bittererde zu einem basischen in Wasser unlöslichen Salz verbindet, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade zu Trockne verdunstet, das mit Krystallen untermengte Extract mit Äther digerirt, welcher das Thein auflöst und beim Verdunsten in farblosen Krystallen absetzt. — Jobst stellt das Thein durch mehrmaliges Auskochen von Thee oder Theestaub mit Wasser, Fällen der Dekocte mit Weinessig, Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage, Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleiüberschusses und Verdunsten dar. Aus der concentrirten Flüssigkeit schießt das Thein in kleinen nadelförmigen Krystallen an, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Wasser oder Äther reinigt. Die Mutterlauge, mit Thierkohle behandelt oder noch einmal mit $\frac{1}{3}$ essigs. Blei gefällt, liefert ebenfalls noch eine Portion Thein. — Das reine Thein bildet lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, ist geruchlos, besitzt aber nach Herzog (Archiv d. Ph. 13. S. 258) einen bitterlich aromatischen Geschmack (Günther und Jobst fanden dasselbe geschmacklos), ist an der Luft beständig, verliert bei 80 R. sein Krystallwasser, wobei es leicht zerreiblich wird, und läßt sich unzersetzt vollständig sublimiren. Im Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei der Siedhitze sehr leicht löslich; im Alkohol leicht, in Äther schwer, in der Wärme aber leichter darin löslich. Das aus Äther und absolutem Alkohol krystallisirte Thein enthält kein Krystallwasser. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. Galläpfelaufguß bringt in den wässerigen verdünnten Auflösungen des Theins einen reichlichen weißen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag hervor. In Säuren löst es sich leicht auf, hat aber wenig Neigung, sich mit ihnen zu verbinden und kann aus den Auflösungen darin durch wiederholtes Krystallisiren ganz rein erhalten werden. Nach Herzog bildet es jedoch mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure saure Salze, welche beim Abdampfen in seidenglänzenden Nadeln krystallisiren, einen sauren und zugleich bittern Geschmack besitzen und in Äther sehr schwer löslich sind. Mit Ätzkali erhitzt entwickelt es Ammoniakgeruch. Das Thein ist gleich dem Caffein zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenstoff, 5 At. Wasserst., 2 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff.

Mulder (Pogg. Ann. XLIII. S. 161) hat chinesischen und japanischen Thee untersucht. Das ätherische Öl, welches der Thee, jedoch nur in geringer Menge, enthält, ist der Träger des Geruchs und der giftigen Wirkungen des Thees. Es wird von heißem Wasser in Verbindung mit andern Stoffen ausgezogen, und je ölreicher ein Thee ist, desto dünner kann der Aufguß seyn; das Öl ist aber nicht immer gleich löslich, was von den andern Bestandtheilen abhängt; ist es sehr löslich, so wird schon beim ersten Aufguß alles ausgezogen und der zweite enthält nichts mehr. Dem Thee wird übrigens in China der alkoholische oder wässerige Auszug anderer ätherisch-öliger Pflanzen beim Trocknen zugesetzt, deren ätherisches Öl im Thee zurückbleibt. Daß die getrockneten Theeblätter weit weniger ätherisches Öl

enthalten, als die frischen, ist klar. Das Theeöl ist leichter als Wasser, zitronengelb, erstarrt sehr leicht, riecht und schmeckt (jedoch ohne Zusammenziehung) sehr stark nach Thee, wirkt für sich betäubend, in Verbindung mit Gerbstoff diuretisch und diaphoretisch.

Calcaria. (1. B. S 464.)

Die Austreibung der Kohlensäure beim Brennen des kohlensauren Kalks soll, wie auch S. 464 1. Bd. erwähnt wurde, leichter erfolgen, wenn Wasserdämpfe über den bis zum Glühen erhitzten Kalk streichen. Nach Gay-Lussac ist die Wirkung des Wassers hierbei eine reine mechanische. Es bildet sich nämlich, wenn die Temperatur bis zur Zersetzung des kohlens. Kalks gediehen ist, eine Atmosphäre von Kohlensäure, welche auf die mit dem Kalk verbunden bleibende Säure drückt, so daß letztere zu ihrer Entbindung den Druck dieser Atmosphäre überwinden muß, was nur geschehen kann, wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, oder wenn man die kohlensaure Atmosphäre beseitigt und einen luftleeren Raum herstellt, oder endlich, indem man diese Atmosphäre durch Wasserdampf oder irgend eine andere elastische Flüssigkeit, z. B. gewöhnliche Luft, ersetzt. Es ist jedoch zwischen der Temperatur, wobei sich der kohlensaure Kalk für sich schon zersetzt und derjenigen, wobei er mit Hülfe des Wasserdampfs zersetzt wird, kein großer Unterschied, und obschon der Wasserdampf allerdings das Brennen des Kalks begünstigt, so bleibt es doch zweifelhaft, ob er wirklich Vortheile darbieten kann. Da übrigens der Wasserdampf beim Brennen des Kalks blos eine mechanische Wirkung ausübt, gerade so wie die atmosphärische Luft, so kann er wohl keinen großen Vortheil vor dem gasförmigen Strome der Verbrennungsprodukte, welcher den Kalk im Ofen unaufhörlich durchstreicht, voraushaben. — Umgekehrt läßt sich die Zersetzung verzögern oder sogar ganz verhindern, wenn man um den kohlens. Kalk einen hinreichenden Druck von kohlensaurem Gase unterhält. Es kann daher, wie Hall gezeigt hat, auf diese Weise der kohlensaure Kalk bei einer sehr hohen Temperatur mit Hülfe des Drucks von kohlens. Gas in Fluß gebracht werden (s. 1. B. S. 99).

Wasserfreie Kalkerde verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure; erhitzt man dagegen die Kalkerde, so absorbirt sie die Dämpfe vollständig.

Schwefelwasserstoff-Schwefel-Calcium wird auf die Weise bereitet, daß man gebrannten Kalk mit Wasser löscht, bis er zu feinem Pulver zerfällt, dann das Hydrat in einem hohen Cylinderglas mit so viel Wasser verdünnt, daß ein dicklicher Brei entsteht, in welchen man hierauf langsam so lange Schwefelwasserstoffgas treten läßt, bis der Kalk damit gesättigt ist. Das Präparat muß in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Dieses Schwefelsalz hat die Eigenschaft, das Haar in kurzer Zeit

zu zerstören; wird nämlich dasselbe (dem man durch Zusatz von einigen Tropfen eines wohlriechenden Öls den penetranten Geruch nach Schwefelwasserstoffgas benehmen kann), auf eine behaarte Stelle der Haut gestrichen, so gehen, wenn man nach ein paar Minuten den Brei wegschabt, die Haare von selbst aus, so daß sie mit einem hölzernen Messer weggestrichen werden können. Dieses Mittel ist, wie Böttger gezeigt hat, dem alten Rusma turcarum weit vorzuziehen, weil es keinen Arsenik in seiner Mischung enthält, wie das letztgenannte, das schon seit langer Zeit im Orient bei denjenigen Völkern im Gebrauch ist, die sich keiner Rasirmesser bedienen dürfen. Das Rusma Turcarum (Massa depilatoria) wird nach verschiedenen Vorschriften bereitet, wobei aber immer gelbes Schwefelarsenik und gebrannter Kalk nebst Wasser die Hauptsache ausmachen. Man erhält dasselbe nach folgender Vorschrift: 2 Unzen gebrannte Kalkerde, 2 Quintl. Auripigment und 3 Quintl. Weizenmehl werden mit heißem Wasser zu einem Brei gemacht, der lauwarm mittelst eines Pinsels aufgetragen wird. In dieser Mischung ist ein Gemenge von unauflöslichem arseniksaurem Kalk und unauflöslichem Calcium-Sulfarsenit enthalten, und blos letzterem, nämlich dem Calcium-Sulfarsenit, kommt in dem Rusma Turcar. die Eigenschaft zu, die Haare von der Haut zu entfernen.

Ätzkalkerde und Chlorcalcium können Ursache einer Vergiftung werden; ist erstere vorhanden, so wird sich dieselbe leicht durch ihr Verhalten gegen Wasser, Reaktion auf geröthetes Lakmuspapier ꝛc. erkennen lassen. Chlorcalcium gibt sich durch den in seiner Lösung auf Zusatz von einem sauerkleesalz, am besten Kleesalz, entstehenden Niederschlag zu erkennen; der Niederschlag ist in freier Salzsäure und Salpetersäure auflöslich, nicht aber in Essigsäure. Soll der Kalk in einer mit organischen Stoffen gemengten Flüssigkeit nachgewiesen seyn, so sind die sich vorfindenden Körnchen sorgfältig zu sammeln, vorher auf Arsenik zu prüfen und dann in Salzsäure aufzulösen; die neutrale Lösung ist dann weiter zu untersuchen. War die Vergiftung durch Chlorcalcium geschehen, so ist das Gift in der Magenflüssigkeit aufgelöst. Man sondert die festen von den flüssigen Stoffen, filtrirt und prüft mit einer Auflösung von Sauerkleesalz, wodurch sauerkleesaurer Kalk gefällt wird, den man sammelt und glüht, wobei er sich in kohlensaure oder auch, wenn die Hitze anhaltend wirkt, in kaustische Kalkerde verwandelt, welche man in Salzsäure auflöst und durch Reagentien die Kalkerde nachweist.

Strontianerde (1. B. S. 472).

Darstellung der salpetersauren Strontianerde nach Otto (Ann. d. Ph. B. 26. S. 92). 3 Theile pulverisirter Cölestin wird mit 1 Th. Kohlenpulver gemengt, dazu so viel Stärkekleister gegeben, daß eine plastische Masse entsteht, aus welcher man 1—1½ Zoll dicke und 5—6 Zoll lange Cylinder formt. Diese werden in Papier gewickelt, getrocknet und

dann mit Kohlen im Windofen geschichtet. Sind die Kohlen im starken Glühen, so wird der Zutritt der Luft durch Verschließen des Thürchens und Bedecken der Öffnung gemäßigt. Zur möglichst vollständigen Zersetzung ist mehr eine etwas anhaltende als sehr große Hitze erforderlich. Das erhaltene Schwefelstrontium wird in kochendes Wasser gebracht und durch kohlensaures Natrum in kohlensaure Strontianerde umgewandelt, diese dann mit Salpetersäure behandelt. Am wohlfeilsten erhält man das Schwefelstrontium, wenn man das Gemisch von Cölestin und Kohle (im Tiegel) in einen Töpfer- oder Ziegelofen gibt, wo die Zersetzung erfolgt.

Die salpetersaure Strontianerde findet ihre Hauptanwendung zur Darstellung von Rothfeuer bei Theatern, wozu sie mit chlorsaurem Kali, Kohlenpulver und gewaschenen Schwefelblumen vermengt wird. Die salpetersaure Strontianerde muß hierzu scharf getrocknet, dann gestoßen und durch ein mäßig feines Sieb geschlagen werden; das chlorsaure Kali wird im Porcellanmörser, mit Alkohol befeuchtet, zerrieben, durch dasselbe Sieb geschlagen und zum vollständigen Austrocknen auf Papier gelegt. Man mengt nun auf einem geräumigen Tische an der einen Seite desselben den salpeters. Strontian mit dem chlorsauren Kalke mittelst der Hände so innig als möglich; an einer anderen Seite des Tisches mengt man dann das Kohlenpulver mit den Schwefelblumen und siebt das Gemenge, wie auch das vorige, durch ein Sieb. Beide Gemenge lassen sich nun leicht mit den Händen innig mischen. Ein Zusatz von Schwefelantimon ist unnöthig. Übrigens ist zur Erzielung eines allen Anforderungen genügenden Präparats durchaus nothwendig, die Zertheilung der Ingredienzien nur bis zu einem bestimmten Punkt zu treiben; das beste Gemeng wird völlig unbrauchbar und läßt sich nicht oder kaum entzünden, wenn man es sehr fein zerreibt. Beim Abbrennen darf auch die Mischung nicht auf einen Haufen geschüttet werden, sondern man muß sie am besten in einer Blechrinne zu einem Streifen ausbreiten, wenn man eine recht dunkelrothe Färbung wünscht. Wird nämlich die Hitze beim Abbrennen sehr bedeutend, was immer der Fall ist, wenn sehr große Mengen auf einmal brennen, so erscheint die Flamme fast weiß. Nach Anthon (Rep. 9. S. 252) kann man sich auch zu dem rothen Feuer statt des Strontiansalpeters zuweilen des kohlensauren Kalkes und der natürlich vorkommenden schwefelsauren Strontianerde (Cölestin) bedienen und zwar nach folgenden Vorschriften: I.) 3 Cölestin, 2 Schwefel, 5 chlorsaures Kali oder II.) 3 kohlensaure Kalkerde, 2 Schwefel, 6—8 chlorsaures Kali. Zu dem hellgrünen Feuer bedient man sich in neuerer Zeit des chlorsauren Baryts; statt desselben dient aber auch der weit wohlfeilere salpetersaure Baryt. Dergleichen Mischungen sind folgende: 60 salpetersaure Baryterde, 14 Schwefel, 40 chlorsaures Kali; oder 83 Barytsalpeter, 10 chlorsaures Kali, 6 Kohle; oder 6 Barytsalpeter, 1 Schwefel, 2 chlorsaures Kali, ½ Kohle.

Carbo. (1. B. S. 474.)

Verflüchtigung der Kohle. Laurent hat durch Versuche gefunden, daß sich Kohle bei sehr hoher Temperatur in Dampf verwandelt.

Über die entfärbende Kraft der thierischen Kohle hat Bartenstein neue Versuche angestellt (B. Rep. 14. B. S. 183), aus denen sich ergibt, daß reines Beinschwarz schon durch die mehr oder weniger tiefere Farbe auf die mehr oder weniger entfärbende Kraft desselben schließen läßt; ferner daß der mehr oder weniger fein pulverisirte Zustand diese Kraft vermehrt oder verringert; daß ferner ein ganz grob gekörntes gutes Beinschwarz doch noch viel mehr wirkt, als eine fein gepulverte Holzkohle, und daher da, wo der im Beinschwarz enthaltene kohlensaure und phosphorsaure Kalk nicht nachtheilig ist, thierische Kohle der Holzkohle vorzuziehen sey, und daß die Behandlung in der Siedhitze in manchen Fällen gegen die kalte vorzunehmen sey, da bei derselben ⅓ Kohle erspart wird.

Graphit. Ein sehr reiner Graphit ist nach Fuchs (s. Journ. für prakt. Ch. 7. B. S. 353) derjenige, der sich zu Wunsiedel in Oberfranken findet; er hinterläßt nach dem Verbrennen unter der Muffel nicht mehr als 0,33 PC. Asche, die nur geringe Spuren Eisenoxyd enthält. Das Eisen ist aber, wie schon Scheele fand, kein wesentlicher Bestandtheil des Graphits, sondern blos als Gemengtheil desselben anzusehen; es befindet sich auch darin nicht als Metall, sondern im oxydirten Zustande. Der Graphit erleidet auch, wie Karsten zeigte, keine wesentliche Veränderung, wenn ihm das Eisen durch Salzsäure entzogen wird. So ist auch die zeitherige Meinung, daß der Graphit krystallisiren könne, unrichtig, und die Stücke, welche für krystallisirten Graphit ausgegeben wurden, waren nichts anders als Schwefelmolybdän. Übrigens sucht Fuchs (am angef. Ort) zu zeigen, daß Graphit und Kohle höchst wahrscheinlich Eins und beide amorpher Kohlenstoff sind; darin liegt denn auch der Grund der physikalischen Verschiedenheit beider vom Demant, welcher krystallisirter Kohlenstoff ist. Zwischen der Kohle und dem Graphit findet zwar einiger Unterschied statt, allein er berührt nicht ihre wesentlichen Eigenschaften, sondern bezieht sich hauptsächlich nur auf die Aggregation und Cohärenz der Theile, worin auch die Kohlen selbst sehr merklich von einander abweichen, und hat wahrscheinlich seinen Grund in der verschiedenen Entstehungsart beider Körper. Was den Graphit vorzüglich von den vegetabilischen Kohlen unterscheidet, ist die Mildigkeit und Fettigkeit beim Anfühlen; auch hat er eine etwas lichtere Farbe als die meisten Kohlen. Dieses rührt ohne Zweifel blos von der außerordentlichen Feinheit seiner Masse her; denn wenn man eine schwammige Kohle, wie die des gereinigten Korks ist, nachdem sie stark ausgeglüht worden, unter Wasser feinreibt und dann stark preßt, so kommt sie in der genannten Eigenschaft dem Graphit sehr nahe, und der feine Rahm, der sich beim Reiben bildet, gleicht ihm hinsichtlich des Glanzes und der Farbe vollkommen. Daraus läßt sich schließen, daß der Graphit aus höchst feinen Theilen besteht, die nicht wie bei der Kohle

des Holzes und der vor der Verkohlung schmelzenden Körper durch Cohäsion, sondern blos durch Adhäsion vereinigt sind, in der Art, wie die Theile des Thons, der bekanntlich auch um so milder und fetter ist, je feiner seine Theile sind, auch erdigen Bruch hat und erst durch Reiben Glanz bekommt. Könnte der reine Graphit oder eine andere reine Kohle zum Krystallisiren gebracht werden, so wäre die Kunst Demant zu machen erfunden. Hierzu ist aber wenig Hoffnung vorhanden, indem der Kohlenstoff nur eine geringe Neigung zum Krystallisiren haben muß, so daß, wenn wir auch die Kohle schmelzen könnten, es doch noch zweifelhaft wäre, ob sie beim Erstarren Krystallform annehmen oder nicht, vielmehr wieder als Kohle oder Graphit erscheinen würde. Hätte der Kohlenstoff nur einiges Streben zur regelmäßigen Gestaltung, so würde er doch zuweilen beim Austritt aus seinen Verbindungen, wenn auch nicht in deutlichen Krystallen, doch als krystallinisches Pulver sich zeigen und nicht amorph zum Vorschein kommen. Hätte überhaupt der Kohlenstoff größere Neigung zum Krystallisiren, so müßte die ganze organische Natur, von welcher er das Fundament ausmacht, allmählich untergehen, er würde sich nämlich kraft dieser Neigung, von den volatilen Stoffen, womit er darin verbunden ist, losmachen, um seine eigentliche Gestalt anzunehmen, und durch die Krystallisationskraft gefesselt, als Demant, den organischen Körpern völlig unzugänglich seyn, und nicht wieder in das belebte Naturreich zurückkehren können.

Der Kohlenstoff liefert in seinen zwei Zuständen ein höchst interessantes Beispiel von Verschiedenheit der nämlichen Substanz, wenn sie amorph und krystallisirt erscheint. Besonders auffallend ist, daß der amorphe Kohlenstoff alle Eigenschaften, wodurch sich die Metalle auszeichnen, besitzt, und in so fern den Metallen beigezählt zu werden verdient, wenn nicht der Demant die Ausschließung davon verlangte, der jedenfalls den Nichtmetallen beigesellt werden muß, und dem auch die Kohle folgen muß, indem der nämliche Stoff nicht zugleich in zwei Klassen zu stehen kommen kann.

Fuchs unterscheidet bei festen Körpern zwei Zustände, den krystallinischen und amorphen; diese Unterscheidung gründet sich auf eigenthümliche physische Eigenschaften, durch welche ein jeder dieser Zustände charakterisirt wird. — Derselbe Körper kann in diesen beiden Zuständen auftreten und bildet dann zwei verschiedene Körper, ja muß sie bilden, aus dem Grunde, weil gewisse Eigenschaften unzertrennlich an die Krystallisation gebunden sind, und nicht vorhanden sind oder modifizirt werden, wenn die Krystallisation aufhört. Die Kieselerde bildet z. B. zwei Körper, Quarz und Opal, und dieser ist von jenem darum verschieden, weil er amorph ist. Nach Berzelius (Jahresbericht 14 S. 184 und 17 S. 57) ist diese Ansicht dieselbe, welche wir uns von den verschiedenen isomerischen Körpern machen; Fuchs betrachtet die Form als Ursache, Berzelius hält es aber für wahrscheinlicher, daß die Verschiedenheit der Form eben so wohl eine Folge von einer der Materie inwohnenden Ursache sey, wie die Ungleichheiten in ihren übrigen chemischen Verhältnissen.

Kohlenwasserstoff. Befolgt man zur Darstellung des ölbildenden Gases das im 1. B. S. 490 angegebene Verhältniß von 4 Theilen Vitriolöl und 1 Th. Alkohol, so steigt die Mischung sehr bald über, während eine Mischung von 6 Theilen Vitriolöl und 1 Th. Alkohol sich beim Erhitzen sehr bald in eine schwammige, schwarze, gelatinöse Masse verwandelt, welche, ohne zu steigen, eine große Menge ölbildendes Gas, aber stets begleitet von schwefliger Säure (welche sich auch bei Befolgung des frühern Verhältnisses der Schwefelsäure zum Alkohol mitentwickelt), liefert. Das ölbildende Gas ist nach Dumas als aus 4 Kohlenstoff und 8 Wasserst. bestehend anzusehen.

Die Produkte der trocknen Destillation liefern nach Heß (Pogg. Ann. 38. S. 378) eine große Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß = 1:2 zusammengesetzt sind (s. 1. B. S. 491). Sie zerfallen aber sämmtlich in 2 Reihen; die der einen, passiven, zeigen zu Schwefelsäure keine Verwandtschaft, während sich die der andern, der aktiven Reihe begierig mit derselben verbinden. Zur ersten gehören: Paraffin, Steinöl, wahrscheinlich Eupion und das ölbildende Gas, zur 2ten eine von Heß untersuchte Flüssigkeit und Faraday's gasförmiger Kohlenwasserstoff, vielleicht auch Reichenbach's Kapnomor. Letztere Reihe gibt mit Schwefelsäure und Kali Doppelsalze. Der Grad der Temperatur bedingt die Verschiedenheit des sich bildenden Kohlenwasserstoffs; in einer nicht zu hohen nämlich bildet sich die erste Reihe, in einer höhern die zweite; die Glieder der ersten scheinen jedoch durch Erhöhung der Temperatur in jene der zweiten übergehen zu können.

Einen Kohlenwasserstoff, aus 32 Kohlenst. und 64 Wasserstoff bestehend, erhielt Dumas durch Destillation des Äthals (s. 2. B. S. 153) mit wasserfreier Phosphorsäure als eine farblose, ölige Flüssigkeit. Es gehören ferner zu dieser Classe von Körpern das Methylen (2. B. S. 277), das Formyl, so wie der im 1. B. S. 842 beschriebene, von Davy entdeckte Kohlenwasserstoff. Ganz neulich hat Laurent (s. Pharm. C. B. 1838 S. 58) ebenfalls 2 neue Kohlenwasserstoffe entdeckt, die sich in flüssiger Form darstellen und den Namen Chrysen und Idrialin erhalten haben.

Cinchonium et Chinium (1. B. S. 492).

Henry wendet seine zur Darstellung der Alkaloide beschriebene Methode (s. 2. B. S. 621) auch auf die Bereitung der Chinabasen an, indem er die säuerliche alkoholische Abkochung der Chinarinde mit Bleioxydhydrat behandelt, den Destillationsrückstand der klaren Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt und die verdünnte Flüssigkeit mit Gerbstofflösung präcipitirt. Auch aus den gelben Mutterlaugen des schwefelsauren Alkaloids läßt sich durch Gerbstoff alles Chinin und Cinchonin erhalten, welches durch die Gegenwart der gelben Substanz am Krystallisiren gehindert wurde.

André (Journal d. Pharmac. Mars. 1836 S. 127) betrachtet die Alkaloide als harzsaure Ammoniaksalze. In dem neutralen (basischen) schwe-

felsauren Chinin sey nur ein Theil des Ammoniaks durch Schwefelsäure gesättigt und das Harz werde durch das überschüssige Ammoniak aufgelöst erhalten. Löst man das schwefelsaure Chinin in Wasser, dem man etwas weniges Schwefelsäure zugesetzt hat, so entzieht ihm die Säure das Ammoniak und das Harz scheidet sich opalisirend aus, wird aber durch Zusatz von noch mehr Säure wieder aufgelöst, daher das saure schwefelsaure Chinin sich völlig hell in Wasser löst.

Chlor und Chinin. Die Einwirkung, welche Chlor auf das Chinin hervorbringt, ist sehr verschieden, je nachdem das Chlor als Gas oder als Chlorwasser mit dem Alkaloid in Wechselwirkung tritt, und je nachdem noch andere Umstände einwirken. Nach der Art der Einwirkung sind auch die Produkte der Reaktion verschieden. Pelletier leitete Chlorgas in Wasser, in dem Chininpulver suspendirt war, und die Flüssigkeit, welche das Chinin schnell auflöste, färbte sich rosenroth, violettroth, dunkelroth, zuletzt schied sich, wenn das Einströmen des Gases fortdauerte, eine zähe, röthliche, an der Luft spröde werdende Substanz aus. Setzt man nachher zu der sauren Flüssigkeit Ammoniak, so fallen gelbe Flocken nieder. Auch wenn man auf schwefelsaures in Wasser zertheiltes Chinin Chlor wirken läßt, entsteht bald eine Auflösung, welche erst gelb, dann roth, endlich grün wird und nun grauliche Flocken ausscheidet. Unterbricht man die Reaktion, wenn die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint, so fällt Ammoniak eine ganz ähnliche harzige Substanz, wie die oben erwähnte.

Wird Chinin in Chlorwasser aufgelöst, so bleibt die Auflösung völlig klar und erst durch Zusatz von Ammoniak entsteht, je nach der Menge des Chlorwassers, entweder ein grünlicher Niederschlag und eine grünliche Auflösung, oder eine dunkelmaragdgrüne Auflösung. — Der grüne Niederschlag, welchen Brandes (s. Arch. 15. S. 261) Dalleiochin genannt hat, ist ein eigenthümlicher Körper, in dessen Zusammensetzung kein Chlor eingeht, der aber relativ mehr Stickstoff enthält, als das Chinin. — Die grüne von dem Dalleiochin abfiltrirte Auflösung verwandelt sich durch Sauerstoff-Aufnahme in zwei andere Körper, Rufiochin und Melanochin, die beide ebenfalls mehr Stickstoff enthalten, als das Chinin; das Chlor geht auch in die Zusammensetzung dieser Körper nicht ein. — Das Ammoniak ist zu dieser Reaktion wesentlich, und die Vermehrung des Stickstoffs in den durch die Reaktion entstehenden Körpern wird durch dasselbe geliefert, mittelst der Einwirkung von Chlor. Es werden dabei von 2 At. Chinin 1 At. Stickstoff, und die Elemente von 10 Atomen Wasser aufgenommen. Die Substanz, welche in der Auflösung bleibt, enthält mehr Stickstoff als das Dalleiochin, welches auch nur bei einem bestimmten Verhältniß von Chlorwasser entsteht; wird aber letzteres vermehrt, so bildet sich nur die auflösliche grüne Materie, die durch fernere Aufnahme von Sauerstoff in die vorhin erwähnten 2 andern Körper übergeführt wird.

Jod und Chinaalkaloide. Werden Chinin und Cinchonin mit der Hälfte ihres Gewichts Jod zusammengerieben, so verbinden sie sich nach Pel-

letier unmittelbar damit zu krystallinischen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Chinaalkaloide lassen sich leicht direct darstellen und krystallisiren ebenfalls. Jodsaures Chinin und jodsaures Cinchonin sind in Wasser lösliche Salze.

Eisenblausaures Chinin (s. 1. B. S. 506) stellt Geisler auf folgende Weise dar: Man löst 1 Th. schwefelsaures Chinin in 24 Th. mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten dest. Wassers, fällt die Lösung vollkommen durch Blutlaugensalzlösung, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem dest. Wasser aus und löst ihn in Alkohol auf, wobei ziemlich viel einer grünlichen, später blau werdenden Substanz ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung läßt man durch langsames Verdunsten des Alkohols das reine eisenblausaure Chinin anschießen, was ziemlich lange dauert. Nach Abfiltriren des Chininsalzes trübt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit durch Ausscheidung einer Eisenoxydverbindung (s. Archiv d. Pharm. 8. S. 68).

Chlor (1. B. S. 512).

Verhalten der Metalle in Chlorgas (1. B. S. 514). Böttger (s. Pogg. Ann. 43. S. 659) hat viele compakte Metalle unter glänzenden Erscheinungen im Chlorgas zum Verbrennen gebracht, dadurch, daß er sich unächten Blattgoldes auf ähnliche Art als Vermittler bediente, wie man sich des Feuerschwamms bei Verbrennung einer Stahlfeder in Sauerstoffgas bedient. Man muß aber mehr oder weniger feine, spiralförmig gewundene Drähte hierzu anwenden, die man an dem untern Ende mit ein wenig unächtem Blattgold locker umgibt, auf welche Weise selbst solche Metalle, die sonst kaum im Chlorgas zum Glühen kommen, unter dem schönsten Funkensprühen zu Chloriden verbrennen. Dagegen ist die Pulverform des Metalls hierzu im Allgemeinen ungünstig, da sich viele in dieser Gestalt leicht oberflächlich oxydiren. Ausgezeichnet ist das Verbrennen eines Drahts von Neusilber (Argentan), welcher, bei gewöhnlicher Temperatur in ein mit trocknem Chlor gefülltes Glas eingesenkt, augenblicklich ins Glühen kommt; das Blattgold entzündet sich zuerst und leitet auf diese Weise die Verbindung des Chlors mit dem Neusilber ein, der Drath geräth ins Weißglühen, das gebildete, im glühenden Fluß befindliche Chlormetall tropft ab, und zerspringt, den Boden der Flasche berührend, unter dem schönsten Lichtglanze.

Flüssiges Chlor kann nach Biecoeud auch aus Chlorhydrat erhalten werden, nach seinem im Journ. f. pr. Ch. XV. S. 440 angegebenen Verfahren. Das einmal vom Wasser getrennte tropfbare Chlor bleibt bei gewöhnlicher Temperatur stets unter demselben abgesondert als gelbe leichtflüssige Tropfen liegen, und nur bei 0° oder darunter vereinigt sich der kleinste Theil wieder mit Wasser zu Chlorhydrat, welches in Krystallen anschießt und das noch übrige Chlor vom Wasser abschließt.

Das officinelle Chlorwasser wird am besten in gelben Gläsern aufbewahrt. Das in einem gelben Glase befindliche Chlorwasser war nach 14

Tagen noch unverändert, während die gleiche Menge, in einem weißen Glas aufbewahrt, schon nach 14 Tagen wasserhell geworden war und jetzt nur Salzsäure enthielt.

Mit den trocknen Chloralalkalimetallen verbindet sich die dampfförmige wasserfreie Schwefelsäure zu nicht rauchenden Verbindungen. Sie werden aber durch wenige Tropfen Wasser unter heftiger Chlorwasserstoffsäuregas zersetzt, welches letztere bei mehr vorhandenem Wasser sich darin auflöst.

Baryta muriatica (1. B. S. 539). Zur Darstellung dieses Salzes gibt Anthon (Repert. IX. S. 327) folgende Vorschrift: Man mische 10 Theile pulverisirten Schwerspath mit 5 Th. kohlensaurem Kali und 2 Th. Kohlenpulver recht gleichförmig, fülle damit einen Schmelztiegel ganz an, und setze denselben so lange einer starken Rothglühhitze aus, bis die Mischung zusammengeschmolzen ist. Die geschmolzene Masse schöpft man mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und füllt denselben wieder mit frischer Mischung, und fährt auf diese Weise fort, so lange noch gemischte rohe Stoffe vorhanden sind, oder der Tiegel aushält. Die geschmolzene rothbraun erscheinende Masse wird, vorher verkleinert, mit Wasser ausgekocht und der im Wasser unauflösliche Rückstand mit Salzsäure behandelt. Die das Schwefelkalium erhaltende Lauge kann zur Darstellung von Schwefelmilch verwendet werden.

Das von der Pr. Pharmac. zur Darstellung des Chlorbaryums angegebene Verfahren (1. B. S. 540) läßt sich, wenn man mit größeren Mengen arbeitet, nach Onicke (Pharm. Centr. Bl. 1838 S. 159) dadurch vereinfachen, daß man von der zur Zersetzung einer gewissen Quantität Schwefelbaryums erforderlichen Menge Salzsäure etwa $\frac{7}{8}$ Theile nimmt, diese mit so viel Wasser verdünnt, daß auf 1 Pfund anzuwendenden Schwefelbaryums $1\frac{1}{2}$ Quart kommt und nun nach und nach das Schwefelbaryum in diese Mischung schüttet. Die Zersetzung geschieht vollständig und die Flüssigkeit erwärmt sich stark. Man fährt mit dem Zusetzen des Schwefelbaryums fort, bis ein geringer Überschuß in der Flüssigkeit ist, was sehr leicht dadurch erkannt wird, daß diese eine gelbe Farbe annimmt. Hierdurch wird das im Schwefelbaryum enthaltene Eisen als unauflösliches Schwefeleisen erhalten, was beim Abfiltriren zurückbleibt. Hätte man einen zu großen Überschuß von Schwefelbaryum zugesetzt, so gießt man von dem bei Seite gestellten Achtel der Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit nur zitronengelb erscheint. Hatte man zu viel Salzsäure zugesetzt, daran kenntlich, daß die Flüssigkeit farblos erscheint, so hilft man dem durch einen geringen Zusatz von Schwefelbaryum oder kaustischem Ammoniak ab. Man läßt einige Augenblicke absetzen und filtrirt dann. Nach dem Erkalten erhält man sogleich schön farblose Krystalle, die vollkommen eisenfrei sind.

So lange das Chlorbaryum in einem Tiegel nur geglüht, nicht geschmolzen wird, löst es sich zur neutralen Flüssigkeit in Wasser auf, ist es aber geschmolzen, so reagirt seine Auflösung auch alkalisch.

Calcaria muriatica (1. B. S. 544). Erhitzt man dieses Salz in einem Platintiegel ¼ Stunde lang bei einer Temperatur, wo es so eben anfängt, sich in weißen Nadeln zu verflüchtigen, so gibt es eine Masse, die sich nicht mehr ganz klar und zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löst. Befeuchtet man diese Masse mit etwas Wasser und schmilzt neuerdings, dieses einigemale wiederholend, so erhält man eine braungelbe, stark alkalische Masse, die beim Auflösen einen starken Rückstand läßt. Der Platintiegel wird dabei durch die gebildete Kalkerde stark angegriffen.

Argentum muriaticum (1. B. S. 543). Bolle (Archiv d. Ph. 14. S. 277) erhielt durch Auflösen von Blattsilber in reiner Salzsäure von 1,100—1,200 sp. G. eine Flüssigkeit von grasgrüner Farbe, die sich beim Hindurchleiten von Chlorgas nicht veränderte, beim Verdunsten in spießigen Krystallen anschoß, und bei Verdünnung mit Wasser einen weißen Niederschlag absetzte. — Von heißer Salmiaklösung wird das Chlorsilber aufgelöst. — Durch Salpetersäure wird die Zersetzung des Chlorsilbers am Lichte bedeutend aufgehalten. Die Färbung desselben am Lichte geschieht nämlich dadurch, daß die Verwandtschaft des Chlors zum Silber geschwächt wird zu Gunsten der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff; Silber und Chlor werden frei, letzteres zersetzt das Wasser, bildet Salzsäure und der Sauerstoff des Wassers entweicht. Trifft nun die gebildete Salzsäure mit Salpetersäure zusammen, so entsteht wieder Chlor, welches das reduzirte Silber wieder in Chlorsilber verwandelt.

Aurum muriaticum (1. B. S. 550). Das Chlorgold besitzt giftige Eigenschaften, kann daher Gegenstand einer gerichtlich-chemischen Untersuchung werden. Die Farbe desselben, die leichte Löslichkeit, auch wohl die violette Farbe, welche die Auflösung der Haut mittheilt, sind auffallende Erscheinungen. Das Verhalten der Goldauflösung zu den Alkalien, Eisenvitriol u. s. w. ist bereits beim Artikel Chlorgold im 1. B. (S. 351) angegeben worden. Ist das Gold aber in mit organischen, nicht flüchtigen Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten oder Massen, wie z. B. in den Kontentis des Magens enthalten, so wird es meistens sehr rasch zersetzt, so daß es die Reagentien nicht mehr nachweisen können. Man muß daher diese Verbindungen durch Königswasser auflösen, die Flüssigkeit mit einer Auflösung des Eisenvitriols erwärmen, den gebildeten Niederschlag sammeln und ihn vor dem Löthrohr zu einem Goldkorn schmelzen.

Cuprum muriaticum (1. B. S. 554). Das Kupferchlorid-Ammoniak, Kupfersalmiak (Flores salis ammoniaci venerei), welches jetzt wieder in Gebrauch kommt, wird nach Cap und Henry (Repert. 14 S. 47) auf die Weise erhalten, daß man einen Theil Kupferoxyd (gleichviel ob Hydrat oder wasserfrei) in der hinlänglichen Menge Salzsäure, die mit der Gewichtshälfte Wasser verdünnt ist, auflöst, der Auflösung so viel

flüssiges Ammoniak zusetzt, bis der gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist, und die himmelblaue Flüssigkeit bei gelinder Wäme im Sandbade abdampft. Geht die Abkühlung sehr langsam und ruhig von statten, so krystallisirt das Salz in schönen blauen, bisweilen grünlichblauen Octaedern. Man trocknet es zwischen weißem Fließpapier an der Luft, und bewahrt es in einem sehr trocknen Glas auf. Das Kupferchloridammoniak besitzt einen kupferig unangenehmen Geschmack; Alkohol löst es vollkommen, Wasser nur zum Theil, letztere Auflösung trübt sich nach und nach, einen reichlichen Bodensatz bildend, und die jetzt sauer gewordene Flüssigkeit hat eine grünliche Farbe angenommen. Der getrocknete Niederschlag ist grün und scheint basisches Kupferchlorid zu seyn. In gelinder Wärme verliert der Kupfersalmiak sein Wasser, eine grünliche Farbe annehmend, die durch Befeuchten des Salzes mit Wasser wieder in blau zurückgeht. In einer Retorte stärker erhitzt, entwickelt es saure Dämpfe, erlangt eine bräunlichgelbe Farbe, wird strahlig krystallinisch und unter den verflüchtigten Produkten befindet sich auch ein weißer Sublimat von Salmiak, der mit Spuren von Kupferchlorid verunreinigt ist. Der Kupfersalmiak ist aus gleichen Atomen Kupferchlorid, Salmiak und Wasser zusammengesetzt.

Ferrum muriaticum (1. B. S. 555). Der Liq. ferri muriat. oxydat. (1. B. S. 561) wird, nach der Pr. Pharm. bereitet, stets schwefelsäurehaltig seyn, denn selbst stark geglühter Colcothar entwickelt, wie Jahn (Ann. d. Ph. 28 S. 99) gezeigt hat, wenn man ihn in einem Luftstrome erhitzt, noch lange Dämpfe von Schwefelsäure; haben diese aufgehört, so kann man durch Kochen mit Wasser immer noch Schwefelsäure (der nur wenig Eisenoxyd folgt) ausziehen — und zieht Wasser keine Schwefelsäure mehr aus, so läßt sich in der salzsauren Lösung doch noch welche nachweisen. Es ist daher der nach der Pr. Pharm. bereitete Liquor nicht zu verwerfen, wenn er auch bei der Prüfung mit Barytsalzen etwas Schwefelsäure zu erkennen gibt.

Tinctura nervina Bestuchefii (Spirit. sulph. aeth. mart. s. 1. B. S. 565). Die Originalvorschrift zu diesem Arzneimittel, die Model bekannt gemacht hat, besteht darin, daß man das aus einem Gemenge von Schwefelkieß oder Roßschwefel und Quecksilbersublimat auf eine weitläuftige Weise bereitete sublimirte Eisenchlorid (s. Dörff. Apothekerb. 2. Ab. S. 1872) an der Luft zerfließen läßt, dann auf 3 Drachmen des so erhaltenen braunrothen Liquors, 12 Unzen Alkohol von Franzbranntwein gießt, das Gemische bei öfterem Umschütteln einige Tage an einem kalten Orte stehen läßt, wobei es mit einer gelbrothen Farbe einen ätherartigen Geruch annimmt und jetzt die merkwürdige Eigenschaft besitzt, daß es, in verschlossenen Gefäßen dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne einen Niederschlag zu bilden, völlig farblos wird. Dieses Bleichen der Tinktur gehört eben so zum Proceß, als daß man den nun weißen Liquor, um ihm den Zutritt der Luft zu verschaffen, im Schatten auf eine Zeit öffnet, oder von einem Glas ins andere gießt, wodurch er wieder die schön goldgelbe Farbe annimmt, die ihm den Namen Goldtinktur verschaffte. Klaproth änderte obige Vorschrift dahin ab, daß er das zer-

flossene Eisenchlorid mit Äther behandelte und die Auflösung, wie S. 563 1. B. angegeben worden, weiter behandelte. Andere Chemiker änderten Klaproth's Vorschrift hinsichtlich des Verhältnisses der Eisenauflösung zum Äther noch mannichfaltig ab und bedienten sich bald des auf nassem Wege bereiteten, bald des sublimirten Eisenchlorids, hielten es öfters auch nicht einmal für nothwendig, die Tinktur dem Sonnenlichte auszusetzen. Klaproth rechtfertigte den Zusatz von Äther dadurch, daß man so eine kräftigere Tinktur erhalte, allein es fragt sich noch sehr, ob durch den Äther die Wirkung des Mittels nicht verändert wird. Der Alkohol ist schon allein hinreichend, im Sonnenlicht die Chlorid-Verbindung in Chlorür umzuwandeln, und die nach der Original-Vorschrift bereitete Bestucheffische Tinktur enthielt wohl nur eine Äther-Art, den Salzäther, dagegen die nach den neuern Angaben dargestellte Tinktur außer jenem auch noch Schwefeläther, und öfters auch Salpeteräther enthalten wird.

Neuere Untersuchungen über die Bestucheff. Tinktur hat Kerner (s. Annal. d. Pharm. 29. S. 68) bekannt gemacht. Bei einer Auflösung von 1 Unze salpetersäurefreien Eisenchlorids in 4 Unzen Schwefeläther schieden sich 76 Gran basisches Eisensalz aus, und die mit 2 Unzen Alkohol verdünnte Tinktur gab beim Aussetzen ans Sonnenlicht, unter Entfärbung, über 4 Drachmen krystallisirtes Eisenchlorür, das sich am Boden des Glases ablagerte. Von den aufgelösten 404 Eisenchlorid mußten demnach 161,72 Chlor freigeworden seyn, von dem ein Theil sich mit einem Theil Wasserstoffs des Ätheralkohols zu Salzsäure, ein anderer Theil mit dem Ätherin des Ätheralkohols verbunden hatte, indem die gebleichte Tinktur nicht nur stark sauer reagirte (die Salzsäure wurde noch besonders nachgewiesen), sondern sich auch die Gegenwart des Salzäthers durch den Geruch, besonders in einem von der Tinktur abdestillirten Antheil, zu erkennen gab. Ausser diesen Produkten hatte sich auch noch eine harzähnliche schwarzbraune, leicht in Äther, nicht in Wasser, Alkohol und Terpentinöl lösliche Materie im Laufe der Behandlung in der Tinktur gebildet. Eine von Kerner mit der Bestucheffischen Tinktur angestellte Analyse zeigte in der Unze 14½ Eisenoxyd (was 11,33 Eisenchlorür und 9,22 Eisenchlorid entspricht) an. — Eine Auflösung von 1 Theil Eisenchlorid in 4 Th. Äther wurde im Sonnenlicht, unter Abscheidung von Eisenchlorür, ziemlich schnell entfärbt, die hellgewordene Tinktur enthielt die eben erwähnte harzähnliche Materie in größerer Menge als die Lösung des Eisensalzes in Ätheralkohol, aber kein Eisen aufgelöst, was leicht erklärlich ist, da das Eisenchlorür in Äther gar nicht, in Ätheralkohol ziemlich schwer, in Alkohol aber leicht auflöslich ist. In einer Auflösung von 1 Theil Eisenchlorid in 4 Theilen Alkohol reduzirte sich das Eisenchlorid bedeutend schwieriger, als mit Äther und Ätherweingeist, die Flüssigkeit wurde auch durch langes Stehen an dem Sonnenlicht nicht ganz entfärbt, sondern erhielt nur eine lichtblaue Farbe, gleich einer verdünnten Kupferauflösung, das gebildete Chlorür blieb gelöst, es war keine Spur von Krystallisation wahrzunehmen, sondern nur ein höchst unbedeutender schwarzer pulveriger

Bodensatz im Glase bemerkbar. Bei der Abdampfung dieser Tinktur und Wiederlösen des Rückstandes in Wasser war die vorerwähnte harzige Materie nicht zu erkennen, daher der Alkohol eine andere Zersetzung als der Äther erlitten haben mußte. — Dieses Resultat weicht in so fern von der Angabe Model's (s. oben) ab, als die nach der Originalvorschrift bereitete Tinktur durch das Sonnenlicht ganz entfärbt werden soll. —

Wenn das auf nassem Wege, durch Auflösen des Eisens in Königswasser, dargestellte Eisenchlorid salpetersaures Eisen beigemengt enthält, so nimmt die damit dargestellte Bestucheffische Tinktur am Sonnenlichte, wie Jahn (s. Ann. d. Ph. XIX. S. 326) aufs neue gezeigt hat, eine dunkelgrüne Farbe an, daher auch Dörffurth mit Recht blos das sublimirte Eisenchlorid zu diesem Präparat angewendet wissen will.

Die Tinct. nervin. alb. wird erhalten, wenn man den Rückstand von dem nach Models Angabe bereiteten Eisenchlorid mit Alkohol übergießt und nach einigen Tagen wieder behutsam abzieht. Das Destillat gleicht vom Geruch und Geschmack einem sehr angenehmen versüßten Salzgeist ohne Spuren von Eisen zu enthalten. (Man sehe über diesen Gegenstand auch Dörffurth am oben angeführten Ort).

Hydrargyrum muriaticum (1. B. S. 567). Über das Verhalten des Sublimats zu verschiedenen Körpern, mit denen er in Verbindung verordnet zu werden pflegt, hat außer Simon (s. 1. B. S. 530) auch Pagenstecher (s. Repert. 12. S. 25) mehrere Thatsachen bekannt gemacht. Goldschwefel und Sublimat zersetzen sich schon gegenseitig beim anhaltenden Zusammenreiben in Calomel, Chlorantimon und Schwefel; bei Gegenwart von Wasser wird das Chlorantimon sogleich wieder anderweitig zerlegt. Mineralkermes verhält sich im Wesentlichen gegen Sublimat dem Goldschwefel ähnlich. — Zu Pflanzen oder Pflanzentheilen ist das Verhalten des Sublimats sehr verschiedenartig, so, daß er entweder keine oder nur eine sehr geringe zersetzende Wirkung erfährt, oder daß die Pflanzenstoffe eine solche Zersetzung nur allmählich, mehr oder minder schnell, äußern, oder dieselbe plötzlich und auf der Stelle hervorrufen. Der erste Fall findet beim Zucker, Gummi, Quittenschleim, Brodkrume und Seifenwurzel statt; der zweite bei Eibischwurzel, Bittersüß, Süßholzwurzel und Lakrizsaft, Columbowurzel, Eichenrinde, Sarsaparillwurzel, Quassiaholz, Gras- und Enzianwurzel, Guajakharz und holländischem Syrup; der dritte vorzüglich bei Opium und Chinarinde, bei welchen beiden letztern die Reaktion complizirter war, da in den meisten übrigen Fällen nur Calomel resultirte, hier aber auch andere neue Quecksilberverbindungen entstanden. Wenn jedoch Guajakharz und Sublimat beide in Alkohol gelöst zusammengebracht werden, so erfolgt keine Calomelbildung. Es eignen sich daher vorzüglich Zucker, Quittenschleim, arabisches Gummi, die Brodkrume, das Quassiaholz und die Seifenwurzel bei ärztlicher Anwendung des Sublimats als Vehikel für denselben. Übrigens wird eine mit Zucker, vorzüglich aber mit Gummi und Quittenschleim versetzte Sublimatauflösung

(wie auch schon im 1. B. S. 585 erwähnt wurde) durch Kalkwasser nicht niedergeschlagen; die Mischung erhält blos einen Stich ins Gelbe, bleibt dabei aber ziemlich lange klar, bis sich zuletzt ein grauer Niederschlag von regulinischem Quecksilber ausscheidet.

Quecksilbersublimat verbindet sich mit Chlorkupfer und Chlorkalium zu einem in Krystallen anschießenden Salz von gras- oder smaragdgrüner Farbe, das von kochendheißem Wasser aufgelöst, von kaltem Wasser aber zersetzt wird.

Alembrothsalz (1. B. S. 585). Senkt man eine Kupferstange in eine Auflösung von Alembrothsalz, so bildet sich zuvörderst bis auf einen gewissen Punkt Calomel, dann setzt sich in der hellgrünen Flüssigkeit bas. Kupferchlorid ab; geschieht letzteres nicht mehr, so gibt die Flüssigkeit dann mit Ammoniak einen reichlichen Niederschlag und färbt sich blau. An der Kupferstange hängen Spuren von Quecksilber.

Hydrargyrum muriaticum mite (1. B. S. 567). Dieses Salz wird durch essigsaures Ammoniak eben so wie durch Salmiak zersetzt. Durch Digestion damit färbt sich das Calomel grau und in der Flüssigkeit ist Sublimat befindlich. — Von den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure, die auf das Quecksilberchlorid keine Einwirkungen ausüben, wird es in eine durchscheinende Masse, auf ähnliche Weise, wie dieß bei den alkalischen Chlormetallen der Fall ist, verwandelt.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum (1. B. S. 586). Daß der weiße Präcipitat, wie Kanne gezeigt hat, als eine Verbindung von gleichem Atomen Quecksilberchlorid und Quecksilberamid (letzteres bestehend aus metallischem Quecksilber und einem bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten Körper, Amid genannt) angesehen werden muß, ist bei dem Artikel Hydrargyrum (1. B. S. 828) gezeigt worden. Ullgren (Pogg. Annal. XLII S. 385) hat sich von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugt; daraus geht schon von selbst hervor, daß auch für die basische durch Wasser aus dem weißen Präcipitat entstehende Verbindung, so wie für andere analoge Verbindungen des Quecksilbers die Annahme eines Quecksilberamids gegründet sey, welche Ansicht von ihm auch direct nachgewiesen worden ist.

Stibium muriaticum (1. B. S. 590). Die beste Methode zur Darstellung der Antimonbutter ist die folgende: 1 Theil sehr fein gepulvertes Schwefelantimon wird in 5 Th. rauchender Salzsäure (von 22° Baumé) in gelinder Wärme aufgelöst, wobei man für die Wegführung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas gehörige Sorge tragen muß; hat sich die Auflösung geklärt, so wird sie in einer Porcellanschale so weit verdampft, bis ein Tropfen davon mit einem Glasstabe auf eine kalte Fläche gebracht, Krystalle gibt. Bei diesem Zeitpunkt gießt man den Rückstand in eine kleine Retorte und destillirt bei angelegter Vorlage. Sobald ein Tropfen von dem Übergehenden auf einem kalten Metall fest zu werden anfängt, wechselt man die Vorlage und erhält in dem, was jetzt übergeht, reine Antimonbutter. Zusatz von Salpetersäure, um die Auflösung zu beschleunigen,

ist hierbei zu vermeiden. — Statt des Schwefelantimons kann man auch gepulvertes metallisches Antimon mit 5 Theilen Salzsäure übergießen, und allmählich so viel Salpetersäure zusetzen, bis das Metall gelöst ist. Setzt man auf einmal und zu viel Salpetersäure zu, so entsteht ein Niederschlag von Antimonsäure, welcher aber bei Zusatz von Salzsäure und Digestion mit Metall wieder verschwindet. In die klare Auflösung legt man ein Stück Metall und verfährt wie mit der Auflösung des Sulfürs.

Die Spieeglanzbutter, nach den ältern Vorschriften bereitet, enthält mehr Antimon und ist durch Wasser zersetzbarer, als der Liq. stibii mur. der preußis. Pharmacop., daher diesem als Ätzmittel vorzuziehen; letzterer dagegen enthält mehr freie Säure und ist weniger zersetzbar als erstere.

Das Algarothpulver kann, wie auch schon im 1. B. S. 593 bemerkt worden ist, durchaus nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, denn diese ist ganz von der Wassermenge abhängig, die man bei dem Versuch anwendete. Wahrscheinlich gibt es mehrere Proportionen, in welchen sich Chlorantimon und Antimonoxyd verbinden, aus welchen der Niederschlag dann gemischt ist.

Bleichsalze (1. B. S. 596). Zur Ermittlung des Chlorgehalts von Chlorauflösungen und Bleichsalzen, bediente man sich zeither der Indigauflösung, die von diesen Verbindungen entfärbt wird. Da dieses Verfahren jedoch sehr unzuverlässig ist, so empfiehlt Gay-Lussac statt der Indiglösung 3 andere Probeflüssigkeiten, nämlich: die arsenige Säure, aufgelöst in verdünnter Salzsäure, wegen ihrer Eigenschaft, durch freies Chlor auf Kosten des Wassers in Arsensäure übergeführt zu werden, wobei sich das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet; das Blutlaugensalz, wegen seiner Eigenschaft, durch freies Chlor (weshalb auch diese Auflösung angesäuert seyn muß) eine schöne gelbe Färbung anzunehmen; das schon von Marozeau empfohlene salpetersaure Quecksilberoxydul, welches mit Salzs. oder Kochsalzauflösung versetzt, Calomel fallen läßt, welches bei Zufügung von Chlor in Sublimat übergeht und wieder aufgelöst wird. In dem letztern Fall gibt das völlige Verschwinden des Niederschlags den Moment der völligen Sättigung an; in den beiden ersten Fällen bedarf man jedoch eines Hülfsmittels, diesen Moment sichtbar zu machen. Dieses Hülfsmittel ist die Indiglösung; so lange nämlich das Chlor noch arsenige Säure oder Blutlaugensalz im unzersetzten Zustand vorfindet, wirkt es nicht oder nur vorübergehend auf die Indiglösung, mit der man die Probeflüssigkeit gefärbt hat (in dem Fall nämlich, wo man die zu prüfende Flüssigkeit zur Probeflüssigkeit gießt), sobald aber die Sättigung erreicht ist, bewirkt der nächste Tropfen der chlorhaltigen Flüssigkeit die Entfärbung sogleich; umgekehrt, wenn man die Probeflüssigkeit zu der zu prüfenden setzt, so wird der Indig so lange entfärbt, als noch freies Chlor vorhanden ist, bleibt aber nach erlangter Sättigung unverändert (Ann. de Ch. et de Ph. Nov. 1835 S. 225).

Chrom. (1. B. S. 603.)

Das durch Erhitzung des Chromoxyds mit Kohle im Kohlentiegel reduzirte und von der Kohle gereinigte Metall zersetzt Wasserdampf im Rothglühen sehr gut, das entwickelte Gas enthielt jedoch etwas Kohlenstoff.

Nach Regnault löst sich das metallische Chrom in mehr als 20fach verdünnter Schwefelsäure sehr gut unter reichlicher Wasserstoffgasentwicklung auf.

Die Chromsäure wirkt auflösend auf metallisches Silber, damit doppeltchromsaures Silberoxyd darstellend. Wenn man nämlich eine Auflösung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefelsäure versetzt und die Mischung in ein silbernes Gefäß gießt oder eine Silberplatte hineintaucht, so überzieht sich das Silber, wenn es vorher mit Ammoniak abgewaschen ist, augenblicklich mit einem scharlachrothen, bald krystallinisch und dunkler werdenden Niederschlag von doppeltchlors. Silber; man muß diesen Niederschlag von Zeit zu Zeit entfernen, damit die Einwirkung nicht unterbrochen werde. Dabei wird die überstehende Flüssigkeit immer dunkler, zuletzt grün. Die Auflösung gibt beim Abdampfen doppelt und einfach chromsaures Silber und schwefels. Chromoxydul. Daß der ganze Proceß auf theilweiser Reduktion der Chromsäure durch das Silber unter dem Einfluß der Schwefelsäure beruht, ist klar.

Chromsaures Chromchlorid, welches sich mit Terpentinöl, Alkohol und Schwefelblumen entzündet, zeigt nach Böttger auch dann eine schöne Feuererzeugung, wenn man Ammoniakgas (aus einer nicht zu enghalsigen Retorte entwickelt) hindurchleitet. Jeder durchgehende Tropfen bewirkt ein Erglühen der nächsten Flüssigkeit, wobei sich jedesmal etwas grünes Pulver absondert.

Die Fällung des chromsauren Kali durch Ätzlauge wird durch arsenige Säure verhindert. Löst man Chromoxydhydrat in Salzsäure auf, fügt der Auflösung arsenigsaure Kalilösung zu, so entsteht nun auf Zusatz von Ätzlauge keine Spur vom Niederschlag.

Löst man saures chromsaures Kali in heißer Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium, während in der Mutterlauge etwas Chlorkalium und Chromchlorid zurückbleibt. Bei Anwendung des neutralen Salzes verschwindet das chroms. Chlorkalium gänzlich und es entsteht ein Gemenge von Chromchlorid und Chromkalium, letzteres krystallisirt aus der Flüssigkeit rein heraus. Setzt man zu der Salzsäure $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts an Schwefelsäure, so verwandelt sich die Hälfte der Chroms. in Oxyd, das mit der Schwefels. und dem gebildeten schwefels. Kali sich verbindend den Chromalaun darstellt. Gleichzeitig entsteht auch Chlorkalium, das sich bei Überschuß von Schwefels. in schwefels. Kali umändert und Chromsuperchlorür, das sich beim Abdampfen in Chlorid verwandelt.

Cuprum. (1. B. S. 607.)

Fein zertheiltes Kupfer, das sich vorzüglich zum Arzneigebrauch eignet, wird nach Böttger auf folgende Weise erhalten: Man löst 3 Loth eisenfreien Kupfervitriol in 8 Loth siedendem Wasser, setzt unter Umrühren 8 Loth Honig zu und kocht noch ¼ Stunde, nimmt dann vom Feuer, setzt viel kaltes Wasser zu, läßt ½ Stunde absetzen, gießt dann die Flüssigkeit ab, bringt den reduzirten Kupferstaub auf ein Filter, süßt ihn mit Wasser und später mit Alkohol aus und trocknet bei gelinder Wärme.

Das Kupfer verändert sich nach Bonsdorf in feuchter Luft nur dann, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist. Dieß scheint auch bei lufthaltigem Wasser der Fall zu seyn. Eine Wassermasse von mehreren Zoll Höhe, worin einige Spiralen von Kupfer gelegt und mit Papier bedeckt waren, ward mehrere Monate hindurch in gewöhnlicher Temperatur bis zur gänzlichen Eintrocknung stehen gelassen. Das Metall fand sich auf dem größten Theil seiner Oberfläche rein und blank; blos nach unten zu zeigte sich ein schwacher schwarzgrauer Umlauf. Dünnes Kupferblech, das zum Theil in Wasser tauchte, zum Theil aus dessen Oberfläche herausragte und unter einer Glocke einer mit Kohlensäure vermischten Luft ausgesetzt war, erhielt nach Verlauf mehrerer Wochen einen schwarzgrauen Anlauf und auch in geringerer Quantität einen blaulichgrünen Beschlag. In einer sehr hohen Temperatur ist das Kupfer fähig, Wasser zu zerlegen.

Das durch Kochen des essigsauren Kupferoxyds mit Honig oder Zucker entstehende schön rothe Pulver ist nicht, wie man angenommen hat (s. 1. B. S. 612), reines Kupferoxydul, sondern wahrscheinlich ein basisches Salz, das mit der Zeit auch in wohlverschlossenen Gefäßen schmutzigbraun wird.

Fällung des Kupfers durch Eisen. Fällt man eine Kupferauflösung durch Eisen in einem Platingefäß, so jedoch, daß das Eisen nirgends das Platin berührt, so geschieht Alles wie gewöhnlich; bringt man dagegen das Eisen nur an einer Stelle mit dem Platin in Contact, so überzieht sich außer dem Eisen auch die ganze Platinfläche gleichmäßig mit Kupfer; namentlich wenn die Flüssigkeit etwas sauer war. Die Menge des auf das Platin niedergeschlagenen Kupfers steht im umgekehrten Verhältniß mit der Energie der chemischen Thätigkeit, also der Größe der Eisenfläche und dem Säuregrad der Lösung. In keinem Fall wird jedoch schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, immer nur schwefelsaures Eisenoxydul. Ist keine freie Säure vorhanden, so ist es sehr schwierig, das Kupfer vollständig auszufällen, und es hängt dann auch nicht so fest an dem Platin an.

Kupfer und Stickstoff. Es ist schon im 1. B. S. 321 der Erfahrung erwähnt worden, daß sich das Kupfer mit Stickstoff verbindet, wenn man gasförmiges Ammoniak über glühendes Kupfer streichen läßt. Der an-

gewendete Kupferdrath erscheint sehr verschieden gefärbt, ist spröde, krystallinisch und sein spez. Gewicht hat sich vermindert. Die Zunahme des absoluten Gewichts ist aber nur unbedeutend, so daß die Verbindung des Kupfers mit dem Stickstoff nur als eine schnell vorübergehende angesehen werden muß.

Chemische Ermittlung des Kupfers in gerichtlich-medizinischen Fällen. Von den Reagenzien, welche zur Nachweisung des Kupfers im aufgelösten Zustande dienen können, ist schon im ersten Band S. 30 und 613 die Rede gewesen. Auf trocknem Wege läßt es sich aus seinen verschiedenen Verbindungen vor dem Löthrohr leicht zu Metall reduziren und zu einem Korn schmelzen, welches durch Glanz und Farbe ausgezeichnet ist. In der Oxydationsflamme auf Platin läßt es sich auch leicht wieder oxydiren. Schmilzt man das Kupferoxyd oder Oxydul oder irgend ein Kupfersalz mit Borax in der Oxydationsflamme, so bildet sich ein schönes grünes Glas, welches in der Reduktionsflamme wieder entfärbt werden kann und dann beim Erkalten eine rothe Farbe annimmt. Auf nassem Wege wird die Prüfung auf Kupfersalze zuweilen dadurch etwas unsicher, indem durch zugleich vorhandene organische Stoffe die Einwirkung der Reagentien Veränderungen erleidet. In diesem Fall bleibt aber das Eisen ein ausgezeichnetes, feines und ungeschwächtes Reagens. Ist der Gehalt an Kupfer bedeutend, so erscheint auf dem in die Flüssigkeit gestellten Eisenstab sogleich der metallische Überzug von Kupfer; ist der Gehalt sehr gering, so währt es einige Zeit, bis sich der Überzug zeigt.

Ein Hauptkriterium ist aber auch hier die Reduktion des beim Hindurchtreiben von Schwefelwasserstoffgas durch eine Kupferauflösung erhaltenen Schwefelkupfers. Dasselbe ist mit Soda zu vermengen und auf der Kohle durch die innere Löthrohrflamme anhaltend zu erhitzen. Oft wird es sich ereignen, daß man, wenn die Reduktion vollendet ist, auf der Kohle doch kein metallisches Kupfer vorfindet, weil es bei sehr geringen Mengen, von der Soda mit fortgerissen, in den Poren der Kohle eindringt. Man muß dann vorsichtig, damit nichts fortspringt, mit einem Messer den Theil der Kohle loslösen, welcher von der Soda durchzogen ist, ihn in einem Mörser fein reiben und mit Wasser die feinen Theile abschlämmen. Man muß aber dabei sehr achtsam seyn und kein fortgesprungenes Stückchen unbeachtet lassen; denn es kann sich ereignen, daß gerade in diesem das Kupfer eingezogen war. Auch die kleinste Menge Kupfer findet sich nach sorgfältigem Abschlämmen und läßt sich an den glänzenden rothen Flittern im Mörser wahrnehmen. Die Reduktion ist ferner auch da entscheidend, wenn man es mit festen oder sehr dickflüssigen organischen Substanzen zu thun hat, die nur sehr wenig Kupfer enthalten, wo das Metall durch Salpetersäure nicht ausgezogen wird. Ist die zu untersuchende Masse fest, so muß sie mit so viel Wasser angerührt werden, daß sie die Konsistenz eines weichen Teigs erlangt, worauf man sie mit dem Doppelten an gepulvertem, krystallinischem kohlensaurem Natrum vermengt und in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel anfangs nur nach

und nach, zuletzt aber eine Viertel-Stunde hindurch der Rothglühhitze aussetzt. Wenn der Tiegel erkaltet, nimmt man einen Theil der verkohlten Masse heraus, reibt ihn mit Wasser sehr fein und schlämmt die leichten Kohlentheile vorsichtig ab; hierauf nimmt man eine zweite Portion und verfährt so, bis die ganze Masse auf diese Art behandelt worden ist. Man wird dann im Mörser zurückgebliebene rothe Kupferflittern vorfinden. Um zu verhindern, daß nicht das kohlensaure Natrum in den Boden des Tiegels sich einzieht, legt man zuerst auf den Boden eine Portion der auf Kupfer zu untersuchenden und nicht mit Natrum gemengten Masse. Um das Kupfer aus seinen organischen Verbindungen so abzuscheiden, daß man selbst eine quantitative Bestimmung anstellen kann, soll man nach Mitscherlich den mit Natrum geglühten Rückstand nach und nach mit rauchender Salpetersäure versetzen; man erhält hierbei zugleich Natrumsalpeter und verpufft, um die organischen Substanzen vollkommen zu zerstören, mit Vorsicht und in kleinen Quantitäten, zieht wieder mit Salpetersäure aus, verdampft und verpufft, falls die Zerstörung der organischen Stoffe noch nicht vollkommen vor sich gegangen war, von Neuem.

Bei dieser Untersuchung auf Kupfer ist aber nicht zu vergessen, daß Kupfer schon an und für sich in vielen Pflanzenstoffen (s. 1. B. S. 607) nachgewiesen worden ist, daher leicht der Fall eintreten kann, daß man Kupfer findet, welches durch Nahrungsstoffe dem Körper zugeführt wurde. Man darf sich daher nicht blos auf die qualitative Analyse beschränken, sondern man muß auch das Kupfer quantitativ zu bestimmen suchen.

Emplastrum cerussae. Empl. diach. s.

(1. B. S. 626.)

Die von Siller angegebene Methode zur Bereitung des Bleipflasters wird jedesmal gelingen, wenn man das Dampfleitungsrohr oben mit einem Hahn versieht, durch dessen mehr oder weniger Öffnen man den Dampf ganz in seiner Gewalt hat, was aber nicht der Fall ist, wenn man sich zur Entwicklung der Dämpfe einer Blase bedient, aus welcher durch ein an dem Helmschnabel befestigtes Rohr (welche Vorrichtung wahrscheinlich Stresmann anwendete) der Dampf in die Mischung geleitet wird, wo man außer Stand ist, die herausströmenden Dämpfe zu reguliren. Dann wird auch das Herumspritzen stärker seyn und länger anhalten, je bessere Wärmeleiter die Wände des Gefäßes sind, in welchem sich die Pflastermischung befindet. Man muß daher zu dieser Arbeit ein dickes hölzernes, mit dünnem Metall gefüttertes Gefäß oder noch besser ein metallenes Gefäß, dessen äußere Wände man mit heißem Dampf umgeben kann, anwenden. Dadurch verringern sich beim Eintritt der Dämpfe in die Mischung diese Unbequemlichkeiten bis in's Unbedeutende; das Spritzen ist bei gehöriger Leitung der Dämpfe schwach und hört, so wie die Masse in's ruhige Kochen kommt, fast ganz auf, und

das wenige Wasser, welches sich in dem Pflaster gesammelt hat, kann leicht, nach Absperrung des Hahns, der die Dämpfe unmittelbar in die Mischung führt, in demselben Gefäß — sobald dasselbe, wie erwähnt, mit Dampf umgeben ist — durch mäßiges Abdampfen daraus entfernt werden. — Pirngruber, dem die Sillerische Methode etwas umständlich vorkommt, beschreibt in Buchn. Repert. 8. B. S. 395 ein Verfahren, dessen er sich schon 30 Jahre mit dem besten Erfolg bediente, und welches auf dem Grundsatz basirt ist, daß das feingepulverte Bleioxyd in den kleinsten Theilen mit Wasser in Berührung kommt und damit gemeinschaftlich auf das Öl einwirkt. Das Verfahren ist folgendes: Die feingepulverte Bleiglätte wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, dessen Consistenz nicht zu weich ist, so daß die Masse nicht vom Spatel abfließt. Sobald das Öl die gehörige Hitze erreicht hat, wird die Bleiglätte spatelweise eingetragen, doch so, daß nach jeder Eintragung die Feuchtigkeit ganz verdunstet ist, bis eine neue Eintragung folgt. Hat das Öl die rechte Hitze, so geht die Pflasterbildung sehr schnell von statten, so daß nach dem Eintragen der letzten Spalte und nach dem Verrauchen der letzten Portion Feuchtigkeit das Pflaster auch schon fertig ist und stets von ganz gleicher Beschaffenheit ausfällt. Unter beständigem Umrühren mit dem hölzernen Agitakel lassen sich so in 1 ½—2 Stunden 24 Pfund Pflastermasse bereiten, ohne daß man viel zu probiren braucht. Der rechte Hitzgrad des Öls ist die Hauptsache und muß durch Übung kennen gelernt werden. Zur Bereitung des Bleipflaster mittelst doppelter Zerlegung eines Bleisalzes mit einer Seifenlösung (s. 1. B. S. 627) hat Geélis angerathen, 1 Pfund weiße Seife in kochendem Wasser aufzulösen und der Auflösung 8 Unzen Bleizucker zuzusetzen. Das Pflaster scheidet sich augenblicklich oben ab, welches man mit Wasser auswäscht und malaxirt. Es besitzt eine weiße Farbe, wird mit der Zeit nicht gelb und hat nur den einzigen Fehler, etwas zu fest zu werden. Durch Zusatz von Öl oder Fett läßt sich jedoch dieser Fehler nicht verbessern, wohl aber, wenn man das Pflaster mit ⅛ seines Gewichts der aus einer Seifenlösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällten Fettsäure versetzt. Aus Soubeiran's und andern frühern Erfahrungen hat sich ferner ergeben, daß man von dem Bleisalz einen kleinen Überschuß anwenden muß, weil sich sonst das Pflaster wohl bildet, aber in der Flüssigkeit selbst nach dem Erkalten hartnäckig suspensirt bleibt. Destillirtes Wasser muß allemal angewendet werden, da die Salze des gewöhnlichen Wassers nachtheilig wirken. Talgseife statt der Ölseife gibt ein so hartes Pflaster, daß es nicht malaxirt werden kann. Indessen wird stets auf nassem Wege, man möge neutrales oder basisches essigsaures Blei anwenden, ein viel trockneres Pflaster erhalten, als auf die gewöhnliche Art. Der Unterschied in dem nach beiden Methoden dargestellten Pflaster liegt darin, daß das nach der ältern Methode bereitete Pflaster eine gewisse Menge unverändertes Olein eingeschlossen hält, also aus einem neutralen, einem basischen Pflaster und Olein zusammengesetzt ist. Man thut daher besser, das Bleipflaster nach der alten Manier zu bereiten.

Extracta (1. B. S. 637).

Extract. narcotic. (1. B. S. 644). Asfalck hat am angeführten Orte empfohlen, das gepreßte Kraut zuerst zu trocknen und dann erst mit Alkohol auszuziehen, welches Verfahren aber Wittstock und Döhl zu langsam gefunden haben wollen. Geisler (Arch. d. Ph. IX. S. 200) digerirt das gepreßte Kraut, ohne es zu trocknen, zweimal mit Alkohol, wobei die erste Digestion die wässerige Feuchtigkeit auszieht oder verdrängt, daher die zweite eine mehr gefärbte Tinktur liefert. Der Eiweißstoff wird für sich mit Alkohol digerirt und dadurch die Klärung der Tinkturen erleichtert. Man nehme zur ersten Digestion des Krauts nicht weniger, als 2 Theile Alkohol auf 1 Theil Kraut; dagegen zur zweiten nur so viel, daß er das Kraut bedeckt.

Hinsichtlich der grünen Farbe, welche die aus den ausgepreßten Pflanzensäften durch Eindicken bereiteten narkotischen Extracte besitzen sollen, bemerkt man sehr häufig, daß sie trotz ganz gleicher Bereitung aus grünem Kraute doch von verschiedener Farbe erhalten werden. Jahn (Arch. d. Ph. 17. S. 97) hat über das Extr. hyosc. in dieser Beziehung Bemerkungen mitgetheilt, die auch für die andern, aus frischen Kräutern zu bereitenden narkotischen Extracte gültig sind. Sie bestehen in folgendem: 1.) Wendet man die ganze im Abblühen begriffene Pflanze oder zum Theil vergelbte Blätter an, so wird das Extract trotz aller Vorsicht gelbgrün. 2.) Läßt man die grünen Blätter feucht auf einander liegen, so verändert sich das Chlorophyll durch Gährung, und man erhält ein gelbgrünes bis braunes Extract. 3.) Die besten Blätter geben bei unvorsichtiger Bereitung schlecht gefärbte Extracte. Werden die grünen geistigen chlorophyllreichen Auszüge zu weit abdestillirt, so scheidet sich das Chlorophyll, sich an die Wandungen der Blase anhängend, aus und entgeht dadurch dem Extract. Behandelt man aber die ausgeschiedenen Theile mit etwas starkem Alkohol und setzt die so erhaltene grüne Tinktur dem eingedickten Extracte zu Ende der Arbeit nach und nach unter starkem Agitiren zu, so nimmt dann das Extract die verlorne grüne Farbe wiederum an. Auch ist es 4.) ein Haupterforderniß, den Alkohol zum Ausziehen des gepreßten Krauts von der vorgeschriebenen Stärke und in gehöriger Menge anzuwenden; denn sonst wird im ersten Fall das Kraut nicht gehörig erschöpft; dann ist 5.) das Abrauchen im Wasserbade nicht zu versäumen. Da das Chlorophyll übrigens wohl nur wenig zur Wirksamkeit der Extracte beitragen wird, so kann ein wenig schön gefärbtes Extract dennoch ein wirksames Mittel darstellen; doch ist die schöne grüne Farbe, wie Jahn richtig bemerkt, stets ein Beweis der auf die Bereitung verwendeten Sorgfalt. — Buchholz fügt noch hinzu, daß man nach Zusatz der chlorophyllhaltigen Flüssigkeit, nachdem der Alkohol abdestillirt worden, zur ersten dicklichen Extractmasse, das Ganze anhaltend agitiren müsse, da sonst das Chlorophyll nicht fein genug zertheilt werde und dem Extracte auch nicht die schöne Farbe geben könne. Um solches von der größtmöglichsten Güte zu

erhalten, soll man, wenn die Extractmasse dünne Mellago-Consistenz erreicht hat, dieselbe in eine in den Abdampfkessel gestellte Porcellanschale bringen, wo die Temperatur nur 50 bis 60° R. hält, und so unter stetem Umrühren die Abdampfung beendigen. Kann man in warmen Sommertagen die Abdampfung blos durch die Sonnenwärme bewerkstelligen, so werden nach meinen Erfahrungen sämmtliche narkotische Extracte von noch weit vorzüglicher Güte gewonnen, als wenn zur Abdampfung künstliche Wärme angewendet wird.

Extracta spirituosa (1. B. S. 643). Bei der Darstellung dieser Extracte nach der Pr. Pharm. tritt nach Geisler bei manchen derselben der Fall ein, daß bei Vermischung des wässerigen Auszugs mit Alkohol ein so dicker Brei entsteht, daß die Klärung viel Zeit und Mühe kostet. Er zieht daher vor, den wässerigen Auszug zur dünnflüssigen Extractconsistenz zu bringen, dann mit Alkohol zu digeriren, die Flüssigkeit von dem Rückstand abzufiltriren und zur Extractdicke zu verdunsten.

Das Chlorophyll (1. B. S. 651), welches in den durch Eindicken der frischen Pflanzensäfte dargestellten Extracten einen Bestandtheil ausmacht, ist in den Blättern in nicht größerer Menge vorhanden, als die Farbstoffe in den Zeugen. In Vitriolöl und Salzsäure löst es sich auf und kann aus letzterer Lösung unverändert wieder gewonnen werden. Es verbindet sich mit den Basen, färbt die gebeitzten Zeuge und gibt unzweifelhafte Zeichen von Reduktion und Oxydation. Berzelius unterscheidet von dem Chlorophyll drei verschiedene Modifikationen:

1.) Chlorophyll der frischen Blätter, ausgezeichnet durch die schön grüne Farbe seiner Verbindungen mit Basen; 2.) Chlorophyll der trocknen Blätter, das sich mit schmutziggrüner Farbe in Alkalien auflöst. Die Lösung in Alkohol und Äther ist mehr blau, in's Purpurfarbige ziehend, bei starker Verdünnung schmutziggrün werdend. Behandelt man trockne Blätter mit Salzsäure von 1,14, so erhält man eine grüne Lösung, welche durch Wasser gefällt wird; sobald aber das saure Wasser durchgegangen ist, löst sich der Niederschlag in Waschwasser wieder auf, und die Lösung enthält dann die gegenwärtige Modifikation des Chlorophylls. 3.) Chlorophyll der sehr dunkel gefärbten Blätter, z. B. von Pyrus aria. Diese Modifikation löst sich nebst der vorigen in Salzsäure von 1,19 auf, und Wasser fällt beide zusammen aus der Lösung. Salzsäure von 1,14 nimmt dann die vorige auf und läßt die gegenwärtige als schwarze pechartige Masse ungelöst zurück. Sie löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Alkohol und Äther. Aus ihrer Auflösung in Schwefelsäure wird sie von Wasser unverändert ausgefüllt. — In ihrem chemischen Verhalten sind alle 3 Modifikationen sich sehr ähnlich. Essigsäure gibt das beste Unterscheidungsmittel ab. No. 1 löst sich in Essigsäure mit apfelgrüner Farbe, beim Erkalten mit gleicher Farbe sich wieder ausscheidend. No. 2 löst sich indigblau und scheidet sich dunkelschwarzgrün aus; No. 3 endlich wird grünlichbraun gelöst und ebenso ausgeschieden. — Die verschiedenen Nüancen des Blattgrüns hängen übrigens nicht allein von dem

Zustand des Chlorophylls, sondern auch von dem in verschiedener Menge anwesenden Xanthophyll (s. 2. B. S. 372) ab; letzteres erzeugt sich aber nicht, wie Berzelius anfangs glaubte, aus Chlorophyll.

Consistenz der Extracte. Die steife Consistenz (Pillenconsistenz, Consistenz des dritten Grades 1. B. S. 642) erkennt Wittstein bei einem über Feuer befindlichen Extract daran, daß die Masse zähe wird und beim Umstechen mit dem Spatel fast ganz an diesem hängen bleibt; den richtigen Punkt der gewöhnlichen Consistenz (Consistenz des zweiten Grades) aber daran, daß, beim schnellen Durchziehen durch die Masse mit der breiten Fläche des Spatels bis auf den Boden des Abdampfgefäßes, dieser auf ein paar Sekunden da, wo er entblößt wurde, deutlich zu erkennen ist.

Extract. aconit. (1. B. S. 660). Das Aconitin gewinnt man nach Turnbull (Summarium B. 5. S. 485) auf die Weise, daß man das vorsichtig getrocknete und gepulverte Kraut mit 2 Theilen starkem Alkohol 7 Tage lang bei gelinder Wärme digerirt, die Flüssigkeit noch heiß filtrirt, das Filtrat bei möglichst gelinder Wärme zur Extractconsistenz verdampft, dem Extract Ammoniak in ganz schwachem Überschuß zusetzt und nun die Masse entweder mit kochendem Alkohol (oder Äther) oder mit Wasser behandelt; im ersten Fall wird das Aconitin gelöst, im letztern bleibt es ungelöst. Es ist durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol zu reinigen. Noch reiner erhält man das Präparat, wenn man das alkoholische Extract ohne Ammoniakzusatz mit kaltem Wasser erschöpft, den Auszug abgießt, filtrirt, durch Ammoniak und den Niederschlag durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol ꝛc. reinigt. — Berthemot zieht das getrocknete Aconitkraut mit Äther oder Alkohol aus, destillirt den Äther oder Alkohol ab, rührt den Rückstand mit Wasser und etwas Schwefels. an, filtrirt das Harz ab, engt die Flüssigkeit ein, versetzt sie mit Kalkmilch in Überschuß, behandelt den gesammelten und getrockneten Niederschlag mit Alkohol, filtrirt die Tinktur und destillirt den Alkohol ab. Das so erhaltene Aconitin ist dann durch Auflösen in säuerlichem Wasser und Fällen der durch Thierkohle filtrirten Lösung mit Ammoniak zu reinigen.

Peschier erhielt aus Aconitum Napellus eine eigne Säure, welcher er den Namen Aconitsäure ertheilte. Nach Versuchen von Buchner j. (Rep. 13. S. 145) ist die Akonitsäure gleich zusammengesetzt, wie Fumarsäure und Equisetsäure (s. S. 799); sie unterscheidet sich aber von diesen Säuren durch mehrere Eigenschaften und muß daher als eine eigenthümliche Säure angesehen werden. Sie ist gleich jenen Säuren im wasserfreien Zustande zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenst., 1 At. Wasserst. und 3 At. Sauerstoff. Zur Darstellung der Aconitsäure dient der aconitsaure Kalk, wie er bei Bereitung des Aconitextracts oft in großer Menge als ein schmutzig weißer körniger Niederschlag erhalten wird. Man befreit denselben durch Waschen mit Wasser und Alkohol von Extractivstoff, löst ihn mit Hülfe von etwas Salpetersäure in Wasser, fällt die filtrirte Lösung durch essigsaures Blei im Überschuß und zersetzt das ausgewaschene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Die

vom Schwefelblei abfiltrirte wasserklare Flüssigkeit liefert nach gehöriger Concentration bei gelinder Wärme die Säure als eine weiße warzige krystallinische Masse. Man reinigt dieselbe von aconits. und phosphors. Kalk durch Auflösen in Äther, Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen in Wasser, Verdampfen unter der Luftpumpe und Auswaschen der erhaltenen Krystallkrusten mit etwas kaltem Wasser.

Die Säure bildet nie deutliche Krystalle, sondern nur warzige Anhäufungen, ist weiß, luftbeständig, angenehm sauer schmeckend, ohne Geruch, in Wasser, Alkohol und Äther löslich und beim Verdunsten ihrer Lösungen stark efflorescirend. Im Feuer wird sie zerstört; sie bildet mit den Basen eigenthümliche Salze.

Extract. Belladonn. (1. B. S. 668). Richter gibt zur Darstellung des Atropins folgende Vorschrift: Die grob gepulverte Rad. belladonn. wird mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft, der kalte Auszug bis auf 16—24° R. erwärmt, in ein hölzernes Gefäß gegossen, die gehörige Quantität guter Bierhefe (auf 8 Pfund Wurzel ein Nösel Hefe) zugesetzt, und das Ganze der geistigen Gährung unterstellt. Nach 3 Tagen filtrirt man das Ganze, erhitzt das Filtrat bis zum Kochen, um die noch vorhandene Hefe und den eiweißartigen Stoff zum Gerinnen zu bringen, und verdunstet die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit zur Mellagoconsistenz. Das Extract wird mit Ätzammoniakflüssigkeit (auf 8 Pfd. Wurzel 8 Unzen) behandelt und mit starkem Alkohol 24 Stunden digerirt. Der alkoholische Auszug enthält das narkotische Princip mit seiner eigenthümlichen Säure, den Blauschillerstoff, den in Wasser und Alkohol löslichen seifenartigen Extractivstoff nach Scheele oder das Pseudotorin nach Brandes, und die im Alkohol löslichen Kali- und Ammoniaksalze. Man zieht den Alkohol durch Destillation von der erhaltenen geistigen Tinktur ab und bringt den Rückstand im Wasserbade abermals bis zur Extractdicke. Das Extract versetzt man wieder mit (2 Unzen auf die angegebene Quantität Wurzel) Ätzammoniakflüssigkeit und behandelt es, wie zuvor, mit wenigem (1 Pfd.) Alkohol. Nachdem sich durch Schütteln das Ganze vereinigt hat, setzt man das gleiche Gewicht des Alkohols an Äther zu und schüttelt tüchtig unter einander. Durch den Ätherzusatz wird das Pseudotorin abgeschieden und sammelt sich am Boden des Gefäßes als eine dicke extractartige Materie nebst den Salzen. Hat sich Alles abgelagert, so wird von der abgegossenen halben Flüssigkeit der Äther und Alkohol abgezogen, der Rückstand mit Wasser zur Extractdicke gebracht, mit concentrirtem flüssigen Ätzammoniak übergossen und das Ganze wohl umgerührt, worauf sich das Atropin als ein grünlichbrauner Niederschlag ausscheidet, welcher nur noch mit Ätzammoniakflüssigkeit abgespühlt werden kann. Das Atropin ist hierauf, nachdem man es durch vorsichtiges Schmelzen unter wenig Wasser von dem anhängenden Ammoniak befreit hat, zur vollkommenen Reinigung mit seinem 16fachen Gewicht destill. Wassers zu erwärmen, und mit einer höchst verdünnten Säure (1 Th. Vitriolsäure und 19 Th. Wasser) so zu sättigen, daß die Säure ein klein wenig vorwaltet. Man setzt

jetzt dem Ganzen noch ¼ Gewichtstheil des unreinen Atropins gut ausgewaschener Blutlaugenkohle zu, rührt Alles durcheinander, erhitzt das Wasser im Dampfapparat bis zum Kochen und bringt Alles aufs Filtrum. Das wasserhelle Filtrat wird bis zum Erscheinen von kleinen spießigen Krystallen abgedampft, die nach dem Erkalten und Rühren sich wieder zertheilen; man übergießt nun die syrupsdicke schwefelsaure Atropinlösung wieder mit Ätzammoniak und erhält so das ganz reine Atropin als einen weißen Niederschlag, von welchem man, wie oben angegeben, durch Schmelzen unter wenig Wasser das noch anhängende Ammoniak entfernt.

Die Atropasäure ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche bei der Atropin-Ausfällung im Rückstande verblieb, enthalten und wird daraus dargestellt, wenn man aus der Flüssigkeit durch Kochen und gelindes Abrauchen das Ammoniak entfernt, sie dann mit Kalilauge sättigt, mit Thierkohle entfärbt, bis fast zur Trockne abraucht, mit verdünnter Schwefelsäure das atropasaure Kali zersetzt und das Ganze zur Krystallisation hinstellt. Die Atropasäure schießt in langen zugespitzten Krystallen an und ist in der Wärme flüchtig. Es ist aber noch nicht ausgemacht, ob die Atropasäure wirklich als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden muß.

Vauquelin stellte aus dem ausgepreßten Saft der Belladonnapflanze durch Abdampfen bis zur Honigdicke, durch Behandeln dieses Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des geistigen Auszugs einen Extractivstoff dar, der höchst wahrscheinlich aus Atropin und eigentlichem Extractivstoff zusammengesetzt ist. Brandes bezeichnet diesen Stoff mit dem Namen Pseudotoxin (falschen Giftstoff). Nach Vauquelin besitzt er die narkotischen Kräfte der Belladonna ausschließend, schmeckt eckelhaft bitter, wird aus seiner Auflösung in Alkohol durch Galläpfeltinktur reichlich niedergeschlagen und besitzt eine große Verwandtschaft zu den Basen und Metalloxyden. Ätzkali, damit zusammengerieben, entwickelt daraus einen starken widrigen Geruch; auf glühenden Kohlen bläht er sich auf, verbreitet stechende, scharfe und ammoniakalische Dämpfe, gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak und empyreumatisches Öl und hinterläßt eine außerordentliche Menge Kohle, die alkalisch und zugleich nach Blausäure schmeckt, und deren Lauge Eisenoxydulsalze reichlich zu Berlinerblau fällt.

Extractum Chelidonii (1. B. S. 679). Nach den Untersuchungen von Polex (Arch. d. Ph. 16. S. 77) und von Probst (Ann. d. Pharm. XXIX. S. 113) finden sich in der Schöllkrautpflanze (Chelidonium majus) folgende, bis jetzt daraus dargestellte und als eigenthümlich erkannte Stoffe: 1.) Chelidonsäure; 2.) Chelidonin; 3.) Pyrrhopin (Chelerythrin); 4.) ein krystallisirbarer gelber Bitterstoff, Chelidoxanthin. Das Chelidonin wird von Polex zu den Alkaloiden, das Pyrrhopin dagegen zu den Subalkaloiden gezählt. Probst hält jedoch das letztere für ein wahres und das erstere für ein Subalkaloid.

Die Chelidonsäure wird erhalten durch Ausziehen der Pflanze (Kraut oder Wurzel) mit sodahaltigem Wasser, Übersättigen des erhaltenen Auszugs

mit Salpetersäure, Fällung mit salpetersaurer Bleilösung, Digeriren des entstandenen Niederschlags mit salpetersäurehaltigem Wasser, Zerlegung desselben durch Schwefelnatrium, Aufkochen der sämmtlichen Masse mit Thierkohle und Zersetzung des überschüssig zugesetzten Schwefelnatriums mittelst einer Säure, Abfiltriren der neutralen Lösung, Eindampfen und Zerlegung derselben durch verdünnte Schwefelsäure, wo sich die Chelidonsäure aus der kalten Flüssigkeit ausscheidet. Man reinigt die auf Leinwand gesammelte und ausgepreßte Säure durch Umkrystallisiren oder nochmalige Verbindung mit Bleioxyd ꝛc.

Die Chelidonsäure bildet kleine Krystalle, schmeckt stark sauer, erfordert 160 Th. kaltes und 26 Th. kochendes Wasser zur Auflösung und ist in Alkohol sehr schwer löslich. In der mit etwas Salpetersäure versetzten Auflösung der Chelidonsäure bringt die salpetersaure Bleilösung augenblicklich einen in feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag hervor, welcher der bewegten Flüssigkeit Seidenglanz ertheilt, sich schnell absetzt und sich nur in starker Salpetersäure beim Erwärmen auflöst. Dieses Verhalten ist sehr ausgezeichnet. Mit den Basen bildet die Chelidonsäure eigenthümliche Salze.

Pyrrhopin, von Probst Chelerythrin genannt, wird nach letzterm gewonnen, wenn man die Wurzel oder den nach dem Ausziehen mit Soda bei der Säurebereitung gebliebenen Rückstand mit Wasser, welches mit Vitriolsäure angesäuert wurde, extrahirt. Den Auszug fällt man mit Ammoniak, süßt den erhaltenen Niederschlag aus, befreit ihn durch Pressen möglichst von Feuchtigkeit und behandelt ihn noch feucht mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Von dem mit Wasser versetzten alkoholischen Auszug wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüßt, schnell bei gelinder Wärme getrocknet, zerrieben und mit Äther ausgezogen, welcher vorzüglich Chelerythrin auflöst. Wird der Äther durch Verdunsten entfernt, so bleibt eine terpentinartige grünliche Masse zurück, die, mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser behandelt, unter Zurücklassung einer harzartigen Substanz, eine tiefrothe Auflösung liefert, die man zur Trockne verdampft und mit Äther auswäscht, in welchem das salzsaure Chelerythrin unlöslich ist. Man löst jetzt letzteres in wenig kaltem Wasser auf, wobei salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, dampft ab und wiederholt dieses Verfahren so lange, als sich noch salzsaures Chelidonin abscheidet. Zuletzt löst man den Rückstand in absolutem Alkohol, wo man bei der freiwilligen Verdampfung die salzsaure Verbindung erhält, aus welcher man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden ist, durch Ammoniak das Chelerythrin niederschlägt, das, in Äther aufgelöst, nach dem Verdunsten des letztern rein erhalten wird.

Das Chelerythrin erscheint aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Alkalien gefällt, als graulichweißer käsiger Präcipitat. Dieser ist, in sehr gelinder Wärme getrocknet, zerreiblich, sein Staub erregt heftiges Niesen und Schnupfen. Aus seiner Auflösung in Äther bleibt es beim Verdunsten als terpentinartige Masse zurück, die mit der Zeit zur glänzenden zerreiblichen Masse erhärtert. Aus absolutem Alkohol erhält man es in warzigen Krystal-

len, welche sich beim Trocknen bräunen und die Durchsichtigkeit verlieren. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther aber leicht löslich, eben so in fetten und ätherischen Ölen in der Wärme; es schmeckt kaum bitter, aber äußerst brennend und scharf. In der Wärme erweicht es, zerfließt und verbrennt in stärkerer Hitze vollständig unter Entwicklung von Ammoniakdämpfen. Mit Säuren übergossen, färbt es sich prachtvoll oranienroth und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen, indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum großen Theil in Wasser löslich sind. Die löslichen Salze haben den brennend scharfen Geschmack des Chelerythrins in noch höherem Grade und wirken schon in geringen Gaben wie die narkotisch scharfen Gifte. Galläpfeltinktur und Bleiessig bewirken aber darin keine Niederschläge. Auf Curcuma wirkt das reine Chelerythrin nicht.

Chelidonin. Zur Darstellung desselben wird der bei Bereitung des Chelerythrins erhaltene, mit Äther digerirte Ammoniakniederschlag in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, der Lösung das Doppelte concentrirter Salzsäure zugemischt, der nach einiger Zeit in der Auflösung entstehende Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zur Entziehung der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser digerirt, nach Entfernung der ammoniakalischen Lösung in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs neue durch Salzsäure, wie oben, präcipitirt. Man digerirt nun den jetzt fast weißen Niederschlag aufs neue mit Ammoniakflüssigkeit, löst ihn alsdann in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, fällt die Lösung durch Ammoniak, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in starkem Alkohol, wo nach dem Erkalten und Verdunsten Chelidonin in farblosen Täfelchen krystallisirt. Vortheilhafter ist das Chelidonin, da es viel Alkohol zur Auflösung erfordert, in Essigsäure aufzulösen; beim Verdunsten der Essigsäure wird das Chelidonin in schönen ausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Wiederlösen der Mutterlauge in Wasser und Verdunsten erhält man das Weitere; das Letzte fällt man durch Ammoniak, reinigt dieses durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren. Werden die Flüssigkeiten, aus denen man durch concentrirte Salzsäure das Chelidonin gefällt hat, mit Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs neue mit Ammoniak präcipitirt, so erhält man noch etwas Chelidonin. Auf ähnliche Weise erhält man das Chelidonin aus dem Ammoniakniederschlag im Krautsafte.

Mit dem Chelerythrin und Chelidonin fallen zugleich erdige Bestandtheile, etwas Chelidoranthin, in Äther lösliche, in Alkalien unlösliche harzige Substanz, eine dergleichen braune in Ammoniak lösliche, durch Säuren daraus fällbare Substanz und braune, in Wasser lösliche, mit Metalloxyden und Erden schwer lösliche Verbindungen erzeugende Substanz nieder. Im Niederschlag des Krautsafts findet sich eine große Menge phosphorsauren Kalks, phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks und stets auch Chelidonsäure.

Polex stellt die beiden im Chelidonium enthaltenen Alkaloide auf die Weise dar, daß er die getrockneten und verkleinerten Wurzeln mit Alkohol

erschöpft, dem filtrirten Auszug Wasser zusetzt und den Alkohol abdestillirt, den Rückstand erkalten läßt, das ausgeschiedene Weichharz absondert, mit kohlensaurem Natrum präcipitirt, den entstandenen Niederschlag mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet, denselben in Alkohol kochend auflöst, wo aus der nicht zu verdünnten filtrirten Auflösung nach dem Erkalten der größte Theil des Chelidonins herauskrystallisiren wird. Durch Verdunsten des Alkohols und Krystallisiren erhält man den Rest. Man reinigt das Chelidonin durch öfteres Umkrystallisiren. Aus der rückständigen Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten krystallisirt alsdann beim freiwilligen Verdunsten mit dem kleinen noch darin befindlichen Rest von Chelidonin das Pyrrhopin heraus, sich theils auf die Krystalle des Chelidonins absetzend, theils sich als schwärzliche runde Scheibchen an den Wänden absondernd. Das Pyrrhopin befreit man durch Auslesen von dem Chelidonin und reinigt es durch wiederholtes Auflösen in Alkohol. Auch Reuling (s. Ann. d. Ph. 29. S. 131) hat Chelidonin, jedoch nur in geringer Menge, aus der Wurzel des Chelidoniums erhalten.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Krystallen, ist unlöslich in Wasser, löslich in gewöhnlichem und absolutem Alkohol und Äther, aus welchen heißen Auflösungen es beim Erkalten leicht wieder herauskrystallisirt. Verdünnte Säuren verbinden sich damit zu leicht krystallisirbaren, farblosen Salzen, aus denen das Chelidonin durch Alkalien als voluminöse, käsige Masse gefällt wird, welche nach einiger Zeit unter Volumenverminderung körnig krystallinisch erscheint. Die Chelidoninsalze sind größtentheils löslich in Wasser, reagiren sauer; schwächere Säuren scheiden sich schon bei gelinder Wärme ab. In der Wärme schmilzt es wachsartig, entwickelt beim Verbrennen Ammoniakdämpfe und hinterläßt wenig Kohle. Thierkohle nimmt es aus seinen Salzlösungen weg. Das Chelidonin für sich hat nur einen scharfen, nicht bittern Geschmack; seine Salze hingegen zeigen neben dem scharfen auch einen bittern Geschmack. Nach Reuling ist das Chelidonin, mit Wasser destillirt, flüchtig. In fetten und ätherischen Ölen ist es in der Wärme leicht löslich. — Das schwefelsaure Chelidonin, welches man durch Lösen des Chelidonins in verdünnter Vitriolsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Äther, Lösen in absolutem Alkohol und Verdunsten leicht in Krystallen erhält, trocknet bei etwas warmer Luft zur gummiartigen Substanz ein, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. — Salzsaures Chelidonin stellt man dar durch Lösen des Chelidonins in möglichst wenig salzsaurem Wasser, Verdampfen zur Trockne, Verjagung der überschüssigen Säure durch Wärme, Waschen mit Äther, Auflösen in Wasser und Verdunsten, wo es sich in feinen Krystallen ausscheidet. Es reagirt, wie die andern Verbindungen, mit Säuren sauer, schmeckt bitter und ist in 325 Th. W. bei 18° löslich.

Chelidoxanthin. Dasselbe findet sich in Wurzel, Kraut und Blüthe der Pflanze. Um es darzustellen, zieht man die zur Bereitung der Basen mit Schwefelsäure behandelte Wurzel wiederholt mit kochendem Wasser aus, so lange sich dieses gelb färbt, versetzt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so

lange Niederschlag entsteht, entfernt diesen und fügt noch viel überschüssige Bleizuckerlösung bei. Das Blei wird sodann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis letzteres nur noch schwach sauer reagirt und einen bittern Geschmack und gelbe Farbe annimmt. Das Schwefelblei wird nur so lange mit Wasser ausgekocht, als sich letzteres gelb färbt; die gelben Flüssigkeiten werden zur Trockne verdampft; der Rückstand wird fein gerieben, mit Ammoniak digerirt, das darin Unlösliche mit Äther ausgezogen und die so behandelte Masse jetzt mit absolutem Alkohol erschöpft, der zuletzt ein braunes Pulver zurückläßt. Die absoluten alkoholischen Lösungen werden verdunstet, nochmals kalt mit verdünnter Vitriolsäure, dann Ammoniak und später mit Äther ausgewaschen, und so das Chelidoxanthin rein als gelbe zerreibliche Masse erhalten, die durch Lösen in heißem Wasser und langsames Verdunsten (jedoch schwierig) in Krystallen erhalten wird. — Aus dem aufgekochten Krautsaft wird es erhalten, indem man denselben mit Bleiessig ausfällt, diesen im Überschuß zusetzt und nun wie vorhin verfährt. — Das Chelidoxanthin wird aus der Wurzel durch kochendes Wasser, besonders zuletzt, ausgezogen; mit Schwefelblei fällt es nieder, die Waschwasser laufen anfangs farblos von diesem ab; sobald aber die Säure ausgewaschen ist, wird es wieder vom Wasser gelöst, leichter jedoch von heißem Wasser oder Alkohol. Ammoniak, Schwefelsäure und Äther entziehen fremde Substanzen; absoluter Alkohol löst es auf und läßt noch etwas fremde Substanz zurück.

Das Chelidoxanthin erscheint als eine gelbe, bröckliche Masse, die nur schwierig krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer, leichter in heißem Wasser und wässerigem Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther. Es ist außerordentlich bitter; seine Lösungen sind intensiv gelb, die gelbe Farbe erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf, die Lösung erscheint, mit Wasser verdünnt, gelb, und auf Zusatz von Ammoniak entsteht nur wenig Niederschlag. Von Gallustinktur wird die wässerige Lösung nicht gefällt. Es gehört höchst wahrscheinlich zu den wirksamen Bestandtheilen des Chelidoniums.

Das über die Pflanze destillirte Wasser besitzt keine Schärfe; wird Kalk zugesetzt, so enthält das Destillat viel Ammoniak, bei Zusatz von doppelt schwefels. Kali aber Essigsäure.

Extractum Chinae (1. B. S. 679). Sertürner (s. Ann. d. Ph. 29. S. 222) betrachtet das oben im 1. B. S. 505 beschriebene Chinoidin als den eigentlichen Repräsentanten der China. Dasselbe ist als ein eigenthümliches, durch Harz und Extractivstoff verunreinigtes Alkaloid oder als durch diese schwach aciden Körper verlarvtes Chinin, folglich als eine eigenthümliche Salzbasis zu betrachten. Sertürner versuchte Alles, aber vergeblich, das Chinoidin zu reinigen; er erhielt nur ein hellgelbes harziges Alkaloid, das eine größere Capacität für die Säure zeigt, als das Chinin.

Das kalt bereitete Extract. Chinae regiae erfordert bekanntlich ein öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdampfen, wenn es eine ganz klare

Auflösung geben soll. Nach den Versuchen von Geisler (Arch. d. Ph. 13. S. 218) sind besonders die zuletzt mit dest. Wasser bereiteten Auszüge der Rinde am schwersten zu klären. Vortheilhaft ist es daher, die verschiedenen Auszüge besonders abzudampfen, das erhaltene Extract durch Auflösen und Filtriren zu klären und dann sämmtliche Extracte zu vermischen. Der erste Auszug von der Rinde, der nur abgegossen, nicht abgepreßt wird, erfordert nur eine einmalige Auflösung und Filtration, der abgepreßte dagegen eine 2malige gleiche Behandlung. Beim zweiten abgepreßten Auszug ist eine 4malige und beim dritten und vierten eine 6malige Auflösung, Filtration und Abdampfung nöthig, um ein in Wasser klar auflösliches Extract zu erhalten.

Extract. Gentianae (1. B. S. 693). Man kann zur Darstellung dieses Extracts die ganzen Wurzeln mit Wasser übergießen und sie in einem verschlossenen Gefäße so lange der Wirkung des Wasserdampfs aussetzen, bis sie so weich wie eine gekochte Kartoffel geworden sind. Die extractiven Theile lösen sich völlig auf; die Flüssigkeit bleibt klar und nur die abgepreßte Flüssigkeit erfordert eine Klärung.

Das von Henry aus der Enzianwurzel dargestellte Gentianin (s. 1. B. S. 698) verdankt seinen bittern Geschmack, wie Trommsdorff und Leconte dargethan haben, einer andern, ihm mechanisch anhängenden Substanz, die sich leicht davon trennen läßt, in welchem Fall es dann völlig geschmacklos zurückbleibt. In diesem reinen Zustande wird es nach Leconte (s. Ann. d. Ph. 25. S. 202) erhalten, wenn man die gepulverte und getrocknete Enzianwurzel wiederholt mit Alkohol von 40 erschöpft, die filtrirten Flüssigkeiten destillirt, den Rückstand mit Wasser behandelt, welches den Bitterstoff, die freie Säure und den Zucker auflöst und die fette Materie mit Gentianin (welches Leconte mit dem Namen Gentisin bezeichnet) zurückläßt. Aus diesem vorher gewaschenen Rückstand nimmt kochender Alkohol von 30 das Gentianin auf, das beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt und von dem noch anhängenden wenigen Öl durch Äther befreit, sodann durch nochmaliges Umkrystallisiren in vollkommen reinen, schönen, gelben Krystallen gewonnen wird. Dieses reine Gentianin ist außerordentlich leicht, geschmacklos, auf den Organismus ohne Wirkung und erleidet an der Luft keine Veränderung. Den Bitterstoff der Enzianwurzel stellt man nach Dulk (Arch. d. Pharm. 15. S. 255) auf die Weise dar, daß man den alkoholischen Auszug zur Extractdicke bringt, das Extract mit Wasser auszieht, den Auszug mit Hefen in Gährung setzt, um den Zucker zu zerstören, nach deren Beendigung die Flüssigkeit durch Leinwand seiht und mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die vom Niederschlag abfiltrirte, stark bitter schmeckende Flüssigkeit wird mit Bleiessig und dann mit Ammoniak in ganz geringem Überschuß versetzt, wobei der Bitterstoff fast ganz in den entstehenden gelben Niederschlag übergeht, der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt, dann mit destill. Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Nach vollständiger Zersetzung erwärmt man die Mischung, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und dampft das Filtrat

bei gelinder Wärme zur Trockne ab. Den Rückstand löst man in Alkohol von 0,82, welcher etwas Gummi zurückläßt, und verdunstet gelinde. — Der so erhaltene Bitterstoff ist eine klare braungelbe Masse, die, gut und vorsichtig ausgetrocknet, sich zu einem gelben Pulver zerreiben läßt, das aber an der Luft bald wieder feucht wird und zu einer extractähnlichen Masse zusammenfließt. Es besitzt den höchst bittern Geschmack der Gentiana, scheint im absoluten Alkohol nur wenig löslich zu seyn, dessen Auflöslichkeit darin sich aber mit dem Wassergehalt des Alkohols vermehrt. Von Wasser wird es in jedem Verhältniß aufgenommen; die Auflösung röthet Lakmuspapier. Es gibt beim Verbrennen keine Spur von Ammoniak, und die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, ist nicht durch einen Rückhalt von Salzen bedingt.

Das über Enzianwurzeln destillirte Wasser soll einen weinigen und eckelerregenden Geruch besitzen und nach mehrmaliger Cohobation Eckel und selbst eine gewisse Trunkenheit verursachen. Leconte erhielt von 1 Theil getrockneter gemahlener Wurzel, die 24 Stunden mit der Hälfte Wasser befeuchtet war, im Dampfapparat 4 Theile eines hellen destillirten Wassers von starkem Geruch und piquantem Geschmack.

Extract. Hellebor. alb. (1. B. S. 702). Ein von Soubeiran mit dem Namen medizinisches Veratrin bezeichnetes Präparat wird nach Righini (Annal. d. Pharm. 25. S. 234) auf folgende Weise dargestellt: 4 Pfd. Sabadillsamen werden mit 20 Pfd. Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgegossen und diese für sich aufbewahrt; die Sabadillsamen werden nun zerstoßen, so daß die eigentlichen hirsekorngroßen Samenkörner gut zerquetscht werden; hierauf kocht man sie mit 20 Pfd. Wasser, das ½ Unze Weinsäure enthält, bis auf die Hälfte der Flüssigkeit ein, macht eine 2te Abtheilung mit derselben Wassermenge, die nur 2 Drachmen Säure enthält, bis zu 6 Pfund flüssigen Rückstand, preßt gut aus und verdampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Syrupsconsistenz. Man mischt nun die durch Digestion erhaltene Flüssigkeit damit, concentrirt etwas und setzt nach und nach unter Umrühren ein Pfund concentrirtes Ammoniak zu, sammelt den nach Verlauf von 3 Tagen sich absetzenden Niederschlag auf einem Filter, läßt ihn gut abtröpfeln, verdampft die braune Flüssigkeit wieder zur Syrupsconsistenz, setzt die Hälfte des bei der ersten Operation angewendeten Ammoniaks in kleinen Antheilen hinzu, trennt den jetzt schon nach 2 Tagen entstehenden Präcipitat, vereinigt ihn mit dem ersten, zerreibt ihn schwach ausgetrocknet mit ½ Unze chemisch reiner Thierkohle und digerirt ihn nun mit 2 Pfd. Alkohol von 40° 3 Stunden lang. Die halb erkaltete alkoholische Tinktur wird in einem verschlossenen Glastrichter filtrirt und der Rückstand mit 1 Pfd. Alkohol wieder eben so lang digerirt. Beim Filtriren und Erkalten der alkoholischen Auszüge erhält man eine braune Flüssigkeit, woraus sich eine weißliche pulverige Substanz absetzt. Man zieht nun von der ohngefähr 3 Pfd. betragenden Tinktur durch Destillation im Wasserbade 30 Unzen Alkohol ab, verdampft den Rückstand zur Consistenz eines dicken Extracts, welches jetzt das

medizinische Veratrin beim Festwerden und Zerreiben als bräunliches Pulver darstellt. Dasselbe ist von harzartigem Ansehen, von außerordentlich brennendem Geschmack, beinahe dem einer ätzenden Substanz ähnlich; ein Parcellchen, auf die Zunge gebracht, erzeugte darauf eine Aufschärfung der Haut, so wie auch der Unterlippe an dem Theil, welchen das Veratrin, mit Speichel gemischt, berührt hatte. Simon (s. pharm. C. B. 1837. S. 191) hat in Veratr. alb. 2 neue Alkaloide aufgefunden, wovon das eine die auffallende Eigenschaft besitzt, daß es aus seinen Auflösungen in Essigsäure oder Phosphors. durch Schwefels. und schwefels. Salze gleich dem Baryt niedergeschlagen wird, weshalb er ihm den Namen Barytin gegeben hat. Das zweite von ihm entdeckte Alkaloid soll sich in vielen Eigenschaften dem Veratrin anschließen.

Extractum Hyoscyami (1. B. S. 707). Die von Jahn über die narkotischen Extracte und namentlich über das Bilsenkrautextract gemachten Erfahrungen sind bereits oben, wo von den Extracten im Allgemeinen die Rede war, angeführt worden.

Extractum Ipecacuanhae (1. B. S. 710). Durch Digestion der fein gepulverten Ipecacuanha mit 6 Theilen Äther wird derselben 2 Proc. eines braungelben fetten und öligen Stoffes entzogen, der zwar keinen Geschmack hat, aber einen sehr starken Geruch besitzt, welcher besonders in der Wärme unausstehlich wird. Die von diesem fettigen Stoff befreite Wurzel hat durch diese Behandlung nichts von ihren wirksamen Bestandtheilen verloren.

Extractum Liquiritiae (1. B. S. 718). Der nach der Pr. Pharmac. bereitete Succ. liq. dep. gibt kein in Wasser sich klar auflösendes Präparat, da beim Austrocknen eine Veränderung nicht wohl zu vermeiden ist. Rollt man das zur Pillenconsistenz abgerauchte Produkt aus, so trocknet es schwer; trocknet man bis zur Pulverform ein, so löst sich das Präparat nicht mehr klar auf. Am besten ist steife Extractconsistenz, in welcher Form sich das Präparat auch gut hält. Durch Anrühren des Succ. liquir. mit Wasser und Coliren kann man keine klare Flüssigkeit erhalten; dagegen führt Absetzenlassen der durch kaltes Wasser verdünnten Flüssigkeit, Abgießen des klaren u. s. w. zum Ziele. Auflösen in heißem Wasser, Verdünnen mit kaltem Wasser, Absetzenlassen u. s. w. gibt eine nicht ganz klare Flüssigkeit und ein Präparat, welches leicht trocknet und sich gut in Stangen hält. Geisler (Pharm. Zeitung 1838. Nr. 18) übergießt einen Theil rohen Süßholzsaft mit 3 Theilen kaltem Wasser, rührt das Ganze bis zur erfolgten Auflösung, verdünnt solche mit 9 Th. kaltem Wasser und läßt Alles ruhig stehen. Nach 24 Stunden kann man fast die Hälfte der Flüssigkeit klar auf ein wollenes Colatorium abgießen. Der trübe Rückstand wird auf einen durchnäßten wollenen Spitzbeutel gebracht und das Durchlaufende so lange zurückgegossen, bis es klar abläuft. Man bringt die klare Flüssigkeit im Wasserdampfbade zur steifen Extractconsistenz. Um Succ. liquir. in Stangenform oder Pulver zu bereiten, verfährt man ebenso, nur daß man zur ersten Auflösung heißes

statt kaltes Wasser nimmt und die Abdampfung bis zum erforderlichen Grad treibt.

Extractum Myrrhae (1. B. S. 724). Heimpel (Jahrb. f. prakt. Pharm. I. S. 80) übergoß Myrrhe in ganzen Stücken mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers und ließ das Gemenge bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur 8 Tage lang unter öfterem Umrühren in Berührung. Nachdem sich nun die gummigen Theile zu einer milchigen Flüssigkeit gelöst hatten, wurde die Flüssigkeit durch ein Colatorium geseiht, dann auf ein Filter von weißem Fließpapier gebracht und das ganze klare Filtrat im Dampfbad in einer Abrauchschale bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet. Hierauf wurde das so weit concentrirte Extract mittelst eines großen Haarpinsels auf eine im Dampfbade erhitzte Porcellanplatte gestrichen, wo das noch beim Extract befindliche Wasser bald verdunstete, und das ganz trocken abspringende Extract nun mit einem Federbarte gesammelt und gleich wieder eine frische Portion der Lösung aufgetragen werden konnte. Heimpel versichert, daß, so umständlich dieses Verfahren vielleicht erscheinen mag, es doch nur geringe Mühe verursache. Das auf diese Weise bereitete Extract stellt eine blättrige, gelbe, glänzende, leicht zerbrechliche und zerreibliche Masse dar, die sich zerrieben ziemlich leicht in Wasser löst, und deren Lösung den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Myrrhe besitzt.

Extractum nicotianae (1. B. S. 725). Aus den Untersuchungen von Henry und Boutron-Charlard über das Nicotin und Nicotianin geht hervor, daß das Nicotin seine alkalische Natur nicht dem Ammoniak verdankt, daß es auch nicht erst durch die Einwirkung der Alkalien auf den Tabak gebildet wird, sondern in diesen schon präexistirend an eine Säure gebunden ist. Sie stellten das Nicotin folgendermaßen dar: Ein Gemenge von 500 Grammen Rauchtabak, 6 Litres Wasser und 200 Gram. Ätznatrum wird in eine mit Schlangenrohr und Vorlage versehene Retorte gebracht, in welcher letzteren 30—40 Gr. mit dem 3fachen Gew. Wasser verdünnte Schwefelsäure enthalten sind, und allmählig bis zum Kochen erwärmt. Sobald 2¼—3 Litres Flüssigkeit übergegangen sind, wird das Destillat, welches man immer leicht sauer erhalten muß, im Wasserbade auf 100 Gr. eingedampft, filtrirt, mit Ätznatrum im Überschuß versetzt und vorsichtig aus einer kleinen Glasretorte destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat ist farblos, sehr flüchtig, ammoniaklich riechend und stechend schmeckend. Man bringt es im Vacuo zur Syrupsdicke, wobei das Ammoniak sich entwickelt und eine leicht bernsteinfarbige Flüssigkeit erhalten wird, in welcher sich nach einigen Tagen kleine, dem chlorsauren Kali ähnliche Krystallblättchen zeigen. — Zur Prüfung des Nicotins auf völlige Freiheit von Ammoniak braucht man nur eine kleine Menge Nicotin in einer Chlorlösung unter einer kleinen Glasglocke 12—15 Stunden stehen zu lassen, wo bei Gegenwart von Ammoniak sich Stickstoffblasen entwickeln, bei Abwesenheit desselben aber keine Gasentwicklung statt findet. — Die Krystalle des so dargestellten reinen Nicotins lassen sich nur bei beträchtlicheren Quantitäten absondern, da sie zu schnell Feuch-

tigkeit anziehen; man verschafft sich jedoch leicht welche, wenn man einige Tropfen Nicotin auf einer Glasplatte ins Vacuum bringt. Das spec. Gew. des Nicotins ist = 1,048. In der Kälte ist es fast geruchlos, schmeckt aber außerordentlich scharf und kaustisch. 100 Theile beinahe krystallinisches Nicotin sättigen 19 Th. trockne Schwefelsäure, demnach bei weitem mehr als andere Alkaloide.

Extractum opii (1. Bd. S. 728). Herberger und Märklin (Jahrb. für prakt. Pharm. 1838. S. 200) nehmen zur Bereitung dieses Extracts in ganz dünne Scheiben geschnittenes Opium; diese werden schichtenweise in einem kleinen Siebe ausgebreitet, und letzteres so in eine Schüssel mit Wasser gestellt, daß der Wasserspiegel sich nur einige Linien über das Opium erhebt. In 2 Tagen ist das Opium bei mittlerer Temperatur vollständig ausgezogen, und man kann den Auszug leicht durch Abseihen von dem geringen Bodensatz trennen. Die Opiumscheiben selbst behalten ihre Form, trocknen leicht aus, und man erleidet weniger Verlust an Zeit und Material, als nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Extract. Papav. Das aus den Mohnköpfen bereitete Extract ist hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dem Extr. op. aq. nach Winkler (B. Rep. 9. S. 1) sehr ähnlich. Derselbe bereitete es auf die Weise, daß er 392 Unzen sogleich nach der Erndte des Samens in gelinder Wärme völlig ausgetrocknete, von allen Samen sorgfältig befreite, gröblich zerstoßene Kapseln des blausamigen Mohns mit 170 Pfd. (à 12 Unzen) Alkohol von 80° 24 Stunden bei 40—50° R. digerirte, das Gemisch hierauf bis zum Sieden erhitzte, diese Temperatur 1 Stund lang unterhielt, die Flüssigkeit abseihte, den Rückstand auspreßte und den Auszug filtrirte. Dieser Auszug war völlig klar, von gesättigt brauner Farbe, schwach narkotisch riechend und eigenthümlich bitter schmeckend. Durch Destillation wurden 98 Pfd. Alkohol wieder erhalten, der jedoch einen üblen Beigeruch besaß; der Rückstand von der Destillation wurde aber bis zur starken Extractconsistenz abgedampft, das 34 Unzen betragende Extract zur Trennung des nicht in Wasser löslichen Antheils mit 64 Unzen siedendem destillirtem Wasser unter Umrühren in Berührung gelassen, die Lösung noch heiß durch ein nicht zu dichtes Tuch colirt, der darauf bleibende Rückstand mit heißem dest. Wasser ausgewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten, vereinigt, im Wasserbade zur starken Syrupdicke eingedampft und dieses Extract nach dem vollständigen Erkalten mit 4 Pfd. kaltem dest. Wasser ausgezogen. Durchs Verdunsten des zuvor filtrirten wässerigen Auszugs im Wasserbade wurden nun 15½ Unzen eines in jeder Menge 80procentigen Alkohols oder dest. Wassers äußerst leicht und ohne irgend einen Rückstand lösliches Extract oon sehr starker Extractconsistenz und dunkelgelber Farbe erhalten, welches stark bitter, narkotisch, aber nicht lange andauernd schmeckte und einen dem des Süßholzwurzel-Extracts ähnlichen Geruch zeigte. Beim längern Aufbewahren schied sich in diesem Extract etwas Weniges einer krystallinischen Verbindung aus, welche sich als unreines Narcein zu erkennen gab.

Phlorrhizin (1. Bd. S. 728). Nach Herberger (Jahrb. d. prakt. Ph. 1838. S. 88) läßt sich das rohe Phlorrhizin durch Digestion mit Bleioxydhydrat und mäßig starkem Alkohol am schnellsten reinigen. Das Extract, welches man als Rückstand bei der Bereitung des Phlorrhizin erhält, ist intensiv bitter und adstringirend und dem Kino und Extr. ratanh. sehr ähnlich.

In der Rinde des Mehlbirnbaums Pyrus Aria, dee in den bergigen Gegenden des südlichen Italiens einheimisch ist, und wo die Rinde als Fiebermittel gebraucht wird, will Zanon (B. Rep. 12. S. 272) ein Alkaloid gefunden haben, welches er mit dem Namen Pyrarin bezeichnete. Dasselbe ist von strohgelber Farbe, reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu eigenthümlichen Salzen.

Extractum pulsatillae (1. B. S. 750). Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure und der Alkalien auf Ammonium entsteht durch Zersetzung von 1 At. Wasser Anemoninsäure, die als eine spröde durchscheinende braune Masse erscheint, in Wasser leicht löslich ist, sauer schmeckt und die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. — Aus dem destillirten Wasser der Anemone nemorosa scheidet sich neben dem Anemonin noch eine andere weiße Substanz aus, welche saure Eigenschaften besitzt und Anemonsäure (verschieden von Anemoninsäure) genannt worden ist. Diese ist ein leichtes, sehr voluminöses, flüchtiges Pulver, welches in Wasser kaum löslich ist und durch Alkalien in 2 Substanzen zerlegt wird, von denen sich die eine in Kali löst, die andere mit demselben eine unlösliche Verbindung bildet. Außerdem enthält das destillirte Wasser der Anemonen ein hellgelbes, scharf riechendes und etwas milder schmeckendes Öl, welches schwerer als Wasser ist und sich bei Zutritt von Luft zuerst in Anemonin und später in Anemonsäure verwandelt.

Extractum quassiae (1. B. S. 731). Nach Wigger (Ann. d. Ph. XXI. S. 40) soll sich das von Winkler dargestellte Quassiabitter noch nicht im Zustande völliger Reinheit befinden, auch keine basischen Eigenschaften besitzen und durch Quecksilbersublimat nicht gefällt werden. Wigger stellt es auf die Weise dar, daß er die bis auf ¾ des Gewichts vom angewandten Holz abgedunstete Abkochung desselben mit Wasser mit gelöschtem Kalk vermischt, nach 24 Stunden den Kalkbrei durch Filtration von der Flüssigkeit trennt, diese fast bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit 80procentigem Alkohol auszieht, den Alkohol wieder abdestillirt und den Rückstand verdunstet, wo eine hellgelbe, aus Quassiabitter, Farbstoff ꝛc. bestehende Masse erhalten wird. Diese muß jetzt so oft in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit viel Äther vermischt, die dadurch abgeschiedene braune Substanz abfiltrirt und die Flüssigkeit verdunster werden, bis das Quassiabitter farblos und rein erscheint. Aus den durch Äther abgeschiedenen Massen läßt sich durch bloße Extraction mit viel Äther oder besser nach dem oben erwähnten Verfahren noch eine Portion Quassiabitter gewinnen. Das reine Quassiabitter (Quassiin, Quassit) bildet weiße undurchsichtige Prismen, zu deren Bildung aber Wasser nöthig ist, obgleich die Krystalle selbst

kein Wasser enthalten. Die Wirkung des Wassers scheint darin zu bestehen, daß es den Alkohol vollständig in sich aufnimmt. In dem officinellen Quassiaextract ist es unverändert enthalten. Übrigens hat Winkler (Rep. 43. S. 74) die Reinheit seines dargestellten Quassiabitters aufs neue behauptet und baldige Mittheilung seiner neueren Versuche versprochen.

In dem Quassiaextract erzeugt sich mit der Zeit Salpeter, und ich beobachtete mehreremale, daß sich aus demselben auch salpetrige Säure entwickelte.

Extract. Rhei (1. B. S. 734). Das von Geiger und Brandes dargestellte Rhein (s. 1. B. S. 735. 2. B. S. 26) ist, wie aus den Versuchen von Dulk über den wirksamen Bestandtheil der Rhabarber (s. Arch. d. Ph. 27. S. 26) zu erhellen scheint, nicht als ein unmittelbarer Bestandtheil der Rhabarber, sondern vielmehr als ein Produkt der Abscheidungsmethode anzusehen, wenn es gleich nicht weiter durch Schwefelsäure oder Salpetersäure verändert wird. Den reinen Rhabarberstoff, den Dulk ebenfalls mit dem Namen Rhein bezeichnet, trennt derselbe von der Gerbsäure, welche letztere schon der styptische Geschmack der Rhabarber zu erkennen gibt, auf folgende Weise: Zerschnittene Rhabarber wird mit einer durch 4 Th. Wasser verdünnten Ätzammoniakflüssigkeit ausgezogen, die Flüssigkeit durch ein leinenes Seihtuch gedrückt, letztere mit kohlensaurer Baryterde digerirt, bis fast alles Ammoniak verflüchtigt ist und die Eisensalze von der Flüssigkeit nicht mehr grün gefärbt erscheinen. Man läßt jetzt die Flüssigkeit durch Absetzen klären, filtrirt und leitet, um die Baryterde abzuscheiden, Kieselfluorwasserstoffgas, welches man durch Quecksilber in die Flüssigkeit treten läßt, hinein, bis sie stark sauer reagirt, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, sondert die gelbe Masse vom Quecksilber und schüttelt sie mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol von 0,802. Die blutrothe Lösung, welche beim Filtriren ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver von den Eigenschaften des von Geiger dargestellten Rheins hinterläßt, wird nun mit Bleiessig gefällt, der in der Farbe dem florentiner Lack gleichende Niederschlag abfiltrirt und mit dest. Wasser ausgewaschen, was sich jedoch nur durch Zusatz von etwas Ammoniak ohne größern Verlust bewerkstelligen läßt, da die Bleiverbindung in Wasser nicht unlöslich ist; der Niederschlag wird nun wiederholt zwischen Fließpapier ausgepreßt, getrocknet, zerrieben und mit Alkohol übergossen, worauf man ihn durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Alkohol, sich bald stark färbend, ließ, von dem Schwefelblei abfiltrirt, nach dem Abdampfen eine röthlichgelbe, mit spießigen Krystallen untermengte, hygroskopische Masse zurück, welche Dulk für reinen Rhabarberstoff erklärt. Später wendete derselbe zur ersten Ausziehung der Rhabarber nur warmes Wasser, zur zweiten verdünnte Ammoniakflüssigkeit an, verfuhr aber übrigens ebenso.

Dieses so dargestellte Rhein bildet eine rothgelbe, schwer krystallisirbare, an der Luft Feuchtigkeit anziehende und zu einer zähen Extractmasse werdende, nach Rhabarber schmeckende und riechende Masse, welche sich in Wasser und Äther,

am besten aber in starkem, jedoch noch wasserhaltigem Alkohol, mit gelber bis rothgelber Farbe auflöst. Sämmtliche Auflösungen röthen Lakmuspapier, wirken aber nicht auf Eisensalze. In der Wärme schmilzt es, stößt stärker erhitzt einen hellgelben, nach Rhabarber riechenden Rauch aus, entzündet sich, mit heller Flamme brennend und eine Kohle hinterlassend, die an offner Luft vollständig, ohne Asche zu geben, verbrennt. Mit den Basen gibt es rothgefärbte Verbindungen, von denen sich vorzugsweise die mit dem Ammoniak sich durch eine schön blutrothe Farbe auszeichnet. Mit Vitriolöl gibt es eine dunkelrothe Auflösung, die durch Wasser gelb wird und einen gelben Bodensatz fallen läßt. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist gleich anfangs gelb und trüb; auf Zusatz von Wasser gibt sie nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag. Diese durch Einwirkung der Salpetersäure, so wie durch Einwirkung der Luft während der Darstellung (s. oben) aus dem Rhein entstehende gelbe Substanz ist nach Dulk's Meinung das Rhein von Geiger und Brandes. Schon in der Wurzel mag sich der Rhabarberstoff zum Theil in dieses Geiger'sche Rhein verändert haben, wahrscheinlich ist aber der größte Theil noch unverändert darin vorhanden. Die medizinischen Eigenschaften der Rhabarber scheinen dem von Dulk dargestellten Rhein zuzukommen, da es den Versuchen von Sachs zufolge purgirend wirkte.

Winkler (Rep. 15. S. 77) fand zur Beseitigung des in der Rhabarber enthaltenen Gerbstoffs das reine, aus Chloreisen mittelst Ammoniak dargestellte Eisenoxydhydrat am geeignetsten. Mit einer entsprechenden Menge dieses lufttrocknen Eisenoxydhydrates wurde die wässerige Auflösung des mit 80 Proc. Alkohol dargestellten Extractes von russischer Rhabarber in einer porcellanenen Schale einige Zeit gekocht, wo sich schon nach einigen Minuten die Auflösung fast gänzlich entfärbte, das Eisenoxyd dagegen aber sehr dunkel, beinahe schwarz erschien. Letztere wurde nun durchs Filter getrennt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und im lufttrocknen Zustande mit starkem Alkohol ausgekocht. Der filtrirte, goldgelb gefärbte, alkoholische Auszug schmeckte stark nach Rhabarber und hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der durch nochmalige Behandlung mit 94 Proc. Alkohol reinen, aber stark bitter schmeckenden, nicht auf Eisenoxydsalze wirkenden Rhabarberstoff darstellte, welcher sich in Ammoniakflüssigkeit vollkommen mit dunkler rothbrauner Farbe löste.

Das Geiger'sche Rhein bezeichnet jetzt Brandes mit dem Namen Rhabarbersäure und hält es ebenfalls für ein Oxydationsprodukt des Dulk'schen Rheins, ist aber auch der Meinung, daß es schon zum Theil sich in der Wurzel bilden müsse, da man es schon durch bloßen Äther ausziehen könne. Die Rhabarbersäure besteht aus 35 At. Kohlenst., 38 Wasserst. und 19 Sauerstoff.

Als medizinisches Präparat dürfte sich jedoch der von Pfaff (Syst. der Mat. med. III. S. 23 u. 17. S. 308) dargestellte Rhabarberstoff am zweckmäßigsten eignen, da derselbe alle wirksamen Bestandtheile des Rhabarber möglichst unverändert enthält. Er wird auf folgende Weise dargestellt: Klein

geschnittene Rhabarber wird vollständig mit Wasser ausgezogen, der Auszug abgeraucht, das rückständige Extract abermals in Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem bleibenden geringen Rückstand abgegossen, wieder vorsichtig bis zur Extractdicke gebracht und das erhaltene Extract mit absolutem Alkohol ausgezogen, wo nach dem Verdampfen desselben der Rhabarberstoff als eine dunkelbraune, glänzende, undurchsichtige Substanz von ganz eigenthümlich eckelhaft bitterem, kaum merklich zusammenziehendem Geschmack und eben so eigenthümlichem, etwas widrigem Geruch zurückbleibt. Dieses Präparat löst sich in Wasser, Alkohol und Äther unter gelber Färbung vollkommen auf, wird an der Luft feucht, reagirt weder sauer, noch alkalisch, gibt aber durch Reagentien einen Gehalt an Gerbstoff zu erkennen.

Farina. (1. B. S. 759.)

Der durch Alkohol aus dem Getreidemehl ausgezogene Kleber (1. B. S. 760) enthält noch fettige und harzige Theile. Er wird rein dargestellt, wenn man den rohen, auf die gewöhnliche Weise durch Kneten des Mehls mit Wasser erhaltenen Kleber in Essigsäure auflöst, die essigsaure Auflösung durch kohlensaures Ammoniak fällt, den sich als Schaum oben absetzenden Kleber mit viel Wasser auswäscht und trocknet. Der so dargestellte Kleber zeigte sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus 52 Kohlenst., 7 Wasserst., 18,9 Stickstoff und 22,1 Sauerstoff.

Hefe, Gährungsstoff (1. B. S. 371). Die Hefe bildet sich während der Gährung aus stickstoffhaltigen, indifferenten, organischen Verbindungen. Die Substanzen, welche die Gährung hervorrufen, finden sich in den natürlichen Zuckersäften in der Flüssigkeit aufgelöst (s. 1. B. S. 292), und die Gährung beginnt in dem Augenblick, als die Flüssigkeit sich zu trüben und die Hefe sich auszuscheiden anfängt.

Cagniard de la Tour (Instit. 1836. 23. Nov.) hat die Veränderungen beobachtet, welche die organischen Stoffe bei der Hefenbildung erleiden, und gefunden, daß kleine platte Kügelchen gebildet werden, welche anfangs isolirt erscheinen, später sich aber vereinigen, so daß 3—4 zusammenhängen. Zugleich vermehrten sich die Kügelchen sehr bedeutend. Ist die Gährung beendigt, so besteht die Hefe, welche sich abgesetzt hat, aus zerrissenen Kügelchen, welche mit noch ganzen gemengt sind. Die ganzen Kügelchen haben noch die Kraft, die Gährung hervorzurufen; die zersprengten hingegen haben sie vollständig verloren. Dieses Zerspringen scheint aber mit einer vollständigen Zersetzung der Hefe zusammenzuhängen; denn in demselben Verhältnisse, als die Hefe die Thätigkeit verliert, die Gährung zu veranlassen, verschwindet der Stickstoffgehalt der unzersetzten Hefe, während zugleich Ammoniak gebildet wird. Cagniard de la Tour ist der Meinung, daß bei der Hefenbildung sich die Kügelchen fortwährend vermehren und bei ihrer Wirkung auf den Zucker Samen ausscheiden, welcher sogleich sich entwickelt. Schwann (Pogg. Ann. 41. S. 481) nimmt in Folge seiner microscopi-

schen Untersuchungen über das Ferment an, daß die Hefe oder das veränderte Gährungsmittel aus wirklichen pilzartigen Pflanzen bestehe, und glaubt, daß die Erscheinung der Gährung durch die Entwicklung dieser Pilze auf die Weise veranlaßt werde, daß der Pilz dem Zucker und dem stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthume nothwendigen Stoffe entziehe, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper vorzugsweise sich zu Kohlensäure und Alkohol verbinden. Nach dieser Ansicht soll sich also die Hefe durch einen Vegetationsproceß fortwährend entwickeln; diese Hypothese wird aber schon, wie Löwig (Chemie der organischen Verbindungen S. 372) richtig bemerkt, durch den einzigen Umstand widerlegt, daß, wenn zu einer Zuckerlösung nicht so viel Gährungsstoff gesetzt wird, als nothwendig ist, den ganzen Zuckergehalt derselben in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, eine Hefe erhalten wird, welche alle Gährungs-erregende Kraft verloren hat. — Auch Turpin hat sich mit diesem Gegenstand beschäftigt und ist der Meinung, daß über die vegetabile organisirte Existenz der Hefen-Bläschen kein Zweifel mehr stattfinden könne. Man müsse daher unter Gährung verstehen ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern, die sich nähren und entwickeln durch Absorption eines Bestandtheils des Zuckers, indem sie daraus entweder Alkohol oder Essigsäure abscheiden: eine rein physiologische Wirkung, welche anfangt und endigt mit der Existenz von Infusorienpflänzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen, nährenden Materie aufhört, wornach sie sich als schleimiger Absatz oder als Hefe am Boden des Gefäßes ansammeln. — Berzelius (Lehrbuch VIII. 84) erklärt die obenangeführte Hypothese von Schwann für eine wissenschaftliche poetische Fiction und macht auf Ehrenberg's mikroscopische Versuche aufmerksam, nach welchen Niederschläge von unorganischen Stoffen, die keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, aus Kügelchen bestehen, die sich auf verschiedene Weise aneinander reihen, in Folge der Cohäsiv-Attraktion der kleinsten Theilchen. Berzelius sagt, daß den Thonkügelchen, welche sich gleichfalls aneinander reihen, mit gleichem Rechte ein vegetabilisches Leben zugeschrieben werden könne, wie den Kügelchen der Hefe. — Die oben Seite 836 erwähnte Enthüllung des Geheimnisses der geistigen Gährung ist daher wohl nichts Anders, als eine von dem geistreichen Herausgeber der Annalen herrührende Satyre auf die jetzige Richtung von mikroscopischen Untersuchungen; ich glaubte sie jedoch nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da solche von mehreren wissenschaftlich gebildeten Männern für möglich gehalten wurde.

Fel tauri (1. B. S. 766).

Aus den Untersuchungen von Demarçay über die Galle (s. B. Repert. 15. S. 262, Liebig's Annalen 27. S. 270) hat sich ergeben, daß die Ansicht der Alten von der Zusammensetzung der Galle, die sie für eine seifenartige Substanz erklärten, die richtige sey; denn er fand, daß $\frac{9}{10}$

von dem Gewicht der Galle eine wirkliche Natrumseife sind, welche leicht zu zersetzen und wieder zusammenzusetzen ist und die wechselnden, aber immer sehr kleinen Mengen anderer Substanzen aufgelöst hält. Das von Gmelin beschriebene Taurin, das Gallenharz, die Cholsäure ꝛc. sind, wie auch schon von Berzelius angedeutet wurde (1. B. S. 768), Zersetzungsprodukte der Galle. So wie man aus einer Natrumseife durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure die Fettsäure abscheiden und schwefelsaures Natrum erzeugen, oder durch essigsaures Blei ein fettsaures Bleioxyd fällen und in der Auflösung essigsaures Natrum bekommen kann, eben so wird aus der Galle durch verdünnte Schwefelsäure ꝛc. eine ölig-harzige Materie gefällt, welche sich wie eine organische Säure verhält, indem ein neues, auflösliches Natrumsalz erzeugt wird. Nur ist das aus der Galle Abgeschiedene von den gewöhnlichen Fettsäuren wesentlich verschieden; man hat es mit dem Namen Gallenbitter (da es sich durch einen bittern Geschmack auszeichnet), Gallenstoff bezeichnet; Demarçay ertheilt diesem Stoff den Namen Choleinsäure. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die Galle, in ihrem 10fachen Gewichte Wasser gelöst, mit 20 Proc. Schwefelsäure, welche vorher mit Wasser verdünnt worden ist und dampft bei gelinder Wärme ab, wo sich die Choleinsäure mit grüner Farbe und in der Consistenz des geflockten Olivenöls absetzt, aber noch mit etwas Cholesterin und Margarinsäure bedeckt erscheint. Sie zeigt nach Entfernung aller Schwefelsäure (mittelst einiger Tropfen Barytwasser) saure Reaktion, ist leicht in Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Äther löslich, läßt sich daher durch Schütteln mit letzterm von der noch anhängenden Margarinsäure befreien. Wird die Auflösung der Choleinsäure in einem Kolben längere Zeit erhitzt, so scheidet sie sich wieder ab, sie verdickt sich, wird braun, in Wasser unauflöslich und erscheint nun in dem Zustande, in welchem man sie Gallenharz genannt hat. Beim fernern Abdampfen der wässerigen Gallensäure-Solution krystallisirt Kochsalz, und endlich erhält man schöne weiße prismatische Krystalle einer stickstoffhaltigen Substanz, welche bald Gallen-Asparagin und bald Taurin genannt worden ist. Durch concentrirte Säuren wird die Choleinsäure in zwei verschiedene Stoffe zerlegt. Der eine ist fest, braun, spröde, von compakter Textur und bitterem Geschmack, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, ebenfalls eine Säure, aber stickstofffrei; sie wurde mit dem Namen Choloidsäure bezeichnet. Der andere Körper ist das stickstoffhaltige Taurin, das krystallisirt mit Ätzkali Ammoniak entwickelt und in seiner Zusammensetzung dem oxalsauren Ammoniak entspricht. Essigsaures Blei gibt mit der Galle Niederschläge, aus denen Schwefelwasserstoff ebenfalls die Choleinsäure isolirt. Das sogenannte Pikromel, Gallensüß (1. B. S. 767), welches sich bei Einwirkung des essigs. Bleis auf die Galle erzeugt, soll nur ein Gemenge von entfärbter Galle und essigs. Natrum seyn; befreit man es von den vorhandenen freien Säuren und neutralisirt es, so verhält es sich zu Säuren, Alkalien und Metallen wie reine Galle. Dieses Resultat steht aber mit den Erfahrungen anderer Chemiker im Widerspruche. Buchner (am angef. Ort) hat das

Gallensüß aus der Rindsgalle wiederholt erhalten und die Angabe anderer Chemiker vollkommen bestätigt gefunden, sich aber auch zugleich überzeugt, daß es sehr schwierig, ja kaum möglich ist, die Gallensäure (Gallenbitter) vollkommen davon zu trennen. — Ätzende Alkalien und Metalloxyde zersetzen die Galle in Ammoniak und eine fette Säure, welche fix, krystallisirbar, in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich und stickstofffrei ist. Dieselben Produkte erhält man durch Behandlung der Gallensäure mit Ätzalkalien. Durch schwefelsaures Kupferoxyd kann man die Galle ganz in schwefelsaures Natrum und ein Kupfersalz zersetzen, aus welchem Schwefelwasserstoff die Choleinsäure abscheidet. — Verbindet man die Choleinsäure mit Natrum, so wird ein Salz erhalten, welches alle Eigenschaften der Galle besitzt.

Ferrum. (1. B. S. 771.)

Roheisen. Le Play (Ann. de Ch. et de Ph. LXII. 297) hat eine neue Theorie über die Bildung des Roheisens aufgestellt. Der Zweck des Hohofens ist, Kohlenoxydgas hervorzubringen. In dieser Atmosphäre von Kohlenoxydgas wird das Eisenerz zu metallischem Eisen reduzirt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure wird, wie es Sefström schon längst bewiesen hat, und darauf reduzirt das Eisen selbst eine andere Portion Kohlenoxyd zu Kohlensäure auf die Weise, daß das Eisen die Hälfte des Kohlenstoffs aus dem Kohlenoxydgase aufnimmt und sich in Roheisen verwandelt. Die neugebildete Kohlensäure wird durch die brennenden Kohlen in Kohlensäure verwandelt, und auf diese Weise trägt sie den Kohlenstoff überall herum, wo es nöthig ist. — Nach Laurent ist auch das Eisen und seine Oxyde fähig, sich bei sehr hoher Temperatur in Dämpfe zu verwandeln; diese Erscheinung kann das scheinbare Eindringen eines festen Körpers in den andern und manche andere Thatsachen beim Hohofenproceß und der Stahlbereitung erklären.

Es ist im 1. B. S. 776 erwähnt worden, daß das Eisen in trockner Luft unverändert bleibt; nach Bonsdorf ist dieß selbst in mit Wassergas gesättigter Luft der Fall, sobald nicht andere Ursachen mit einwirken. Neben suboxydirten Bleistücken hält sich das Eisen unter der Wasserglocke lange blank; schlagen sich auch durch eine zu schnelle Abkühlung auf das Eisen Tropfen nieder, so entsteht erst dann Oxydhydrat, wenn der Thau wieder verdunstet. Ein Grund, warum Eisen zuweilen in einer feuchten, sonst aber ganz reinen Atmosphäre rostet, scheint in der in den Rissen und Sprüngen des Metalls befindlichen Oxydschicht zu liegen.

Eisenoxyd-Oxydul. Wöhler hat (s. Ann. d. Pharm. 21. S. 56) folgende zweckmäßige Vorschrift zur Bereitung des Aethiops mart. auf nassem Wege bekannt gemacht:

Man wägt von reinem, oxydfreiem Eisenvitriol zwei gleiche Portionen ab, löst die eine in der 8 bis 12fachen Menge heißen Wassers, zu dem man etwas Schwefelsäure gemischt hat, erhitzt zum Sieden und setzt nach und nach in kleinen Antheilen Salpetersäure hinzu, bis das Oxydulsalz vollständig in

Oxydsalz übergeführt ist, was sich theils aus der Farbe und theils durch Fällung einer kleinen Probe mit Ammoniak, wo der entstehende Niederschlag eine braune Farbe besitzen wird, erkennen läßt. — Die andere Hälfte des Eisenvitriols löst man in möglichst luftfreiem Wasser und vermischt diese Solution mit der andern, worauf man das Eisenoxyd-Oxydul mit Ätzammoniakflüssigkeit, welche wo möglich auf einmal und im Überschuß hinzuzufügen ist, präcipitirt. Oder, was noch besser ist, man rühre die gemischte Eisensolution in sehr verdünnte Ätzammoniakflüssigkeit, so daß die Flüssigkeit zuletzt noch etwas alkalisch reagirt. Den Niederschlag, welcher eine schwarzbraune Farbe besitzt, muß man in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen, dann auf einem Filter sammeln, gut auswaschen und bei gelinder Wärme trocknen. Da sich indessen der Niederschlag, welcher anfangs sehr voluminös erscheint, so daß die Flüssigkeit fast ganz stockt, nach kurzem Erhitzen leicht absetzt, so kann auch das Auswaschen desselben zweckmäßig in einem Topf oder Zuckerglas vorgenommen werden. Dieses Präparat ist Eisenoxyd-Oxydul-Hydrat und scheint zu Folge einer approximativen Bestimmung 7 Proc. oder 1 At. Wasser zu enthalten. Der proportionirte Verbindungszustand zwischen Oxydul mit Oxyd, wie zwischen Basis und Säure, worin sich der Sauerstoff von beiden verhält wie 1 : 3, ist unstreitig die Ursache, daß sich das Oxydul an der Luft nicht höher oxydirt. Der trockne Äthiops ist völlig schwarz, in ganzen Stücken fast pechartig glänzend, zu Pulver zerrieben aber glanzlos, äußerst hart, bleibt an der Luft unverändert, wird vom Magnet stark angezogen und ist in verdünnter Salzsäure ganz ruhig und vollständig auflöslich, eine gelbe Solution bildend, woraus sich der Äthiops durch Ätzammoniakflüssigkeit wieder unverändert fällen läßt. An der Luft erhitzt, verwandelt sich der Äthiops in braunes Eisenoxyd. —

Preuß (Annal. d. Pharm. 26. S. 90) hat die Beobachtung gemacht, daß, wenn man 3 Gewichtstheile Eisenoxyd und 4 Theile gepulvertes Eisen in einem Kolben mit der 2 bis 3fachen Menge reinen Wassers übergießt und diese Mischung einige Zeit hindurch einer Digestionswärme aussetzt, die bis zum gelinden Sieden gesteigert werden kann, man sehr bald die braunrothe Farbe des Flascheninhalts ins Schwarzbraune und sofort ins intensiv Schwarze übergehen sehen wird, wobei sich ein höchst eckelhaft riechendes Gas entwickelt. Man digerirt so lange, bis die Flüssigkeit sich schnell und klar vom schwarzen Niederschlag abscheidet und keine Gasentwicklung mehr stattfindet; das so gebildete Präparat erhält sich ganz wie Aethiops martialis, läßt sich leicht vom überschüssigen metallischen Eisen abschlämmen und gleich dem vorigen ohne höhere Oxydation trocknen. Nur darf das Trocknen nicht in der Wärme geschehen, weil sich dann das Präparat leicht oxydirt und braun wird. Das Eisenoxyd verhält sich hier zu seinem eigenen Radikal wie eine Säure, und bewirkt dessen Oxydation auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffgas-Entwicklung, wie Wöhler (Annal. d. Ph. 28. B. S. 92) gezeigt hat. Dieser letzte Umstand zeigt, daß die Oxydation nicht auf einer Abtretung von Sauerstoff aus dem Oxyd beruht, sondern daß

dieses, indem es die Bildung von Oxydul durch Wasserzersetzung disponirt, sich mit dem entstehenden Oxydul zu Eisenoxyd-Oxydul verbindet. Auch Mohr findet diese Darstellungsweise des Äthiops vortrefflich, da ein solches Präparat ganz genau den Lemery'schen Äthiops darstellt.

Eisenoxyd. Scheidet man das Eisenoxydhydrat aus der mittelst Salpetersäure in Oxydsalz verwandelten Lösung des Eisenvitriols, ohne vorher freie Schwefelsäure zugesetzt zu haben, mit Ätzammoniakflüssigkeit ab, so verhindert man die Beimengung von basischem Salze dadurch, daß man einen Überschuß von Ammoniak anwendet und dann den Niederschlag damit einige Zeit in warmer Berührung stehen läßt. So entzieht auch das Ammoniak dem bei der Oxydation einer Eisenvitriollösung an der Luft als braunen Niederschlag entstandenen basischen schwefelsauren Eisenoxyd alle seine Schwefelsäure.

Das gewöhnliche Eisenoxydhydrat ist aus 2 At. Eisenoxyd und 3 At. Wasser zusammengesetzt. Ein neues Eisenoxydhydrat ist dasjenige, welches aus verwitterten Schwefelkiesen entsteht, wie z. B. das Nadeleisenerz, Göthit u. a. m. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Wasser.

Salpetersaure Eisenoxydsalze. Erhitzt man eine conc. Lösung von saurem salpeters. Eisenoxyd mit 4—5fachen Vol. Wasser bis zum Sieden, so färbt sich die hellgelbe Flüssigkeit blutroth und bleibt auch nach dem Erkalten so, ohne etwas abzuscheiden. Salpetersäure fällt dann ein ockergelbes Pulver aus der Lösung, welches geschwind abfiltrirt werden muß, da es sich bei längerem Stehen in der sauren Flüssigkeit auflöst. Die durch Salpetersäure vollständig gefällte Flüssigkeit erscheint nach dem Filtriren klar und farblos. — Das ockergelbe Pulver ist in Wasser mit blutrother Farbe, in Salpetersäure fast ohne Farbe auflöslich. Die wässerige Lösung wird durch Salpetersäure zum Theil gefällt; beim Abdampfen gesteht sie zu einer schwarzbraunen, gallertartigen Masse. Es entstehen aber daraus lichtgelbe und getrocknet fast farblose Krystalle, wenn man die Lösung zur Syrupsdicke verdampft und in verschlossenen Gefäßen ruhig stehen läßt. Diese Krystalle zerfließen an der Luft zu einer honiggelben, durch Verdünnung mit Wasser farblos werdenden Flüssigkeit. In der Wärme färbt sich die concentrirte wässerige Lösung gelb, entfärbt sich aber wieder beim Erkalten; löst man aber die Krystalle in vielem Wasser und erhitzt zum Sieden, so wird die Lösung dauernd blutroth und Salpetersäure fällt daraus in der Kälte etwas ockergelbes Pulver. — Die durch Salpetersäure (und vollkommen durch Zusatz von etwas Wasser) entfärbte saure salpetersaure Eisenoxydauflösung liefert durch Krystallisation das kubische Salz; sie wird durch Wärme ebenfalls gelb, beim Erkalten wieder farblos. Die Wärme zersetzt das kubische Salz und Salpetersäure wird frei, beim Erkalten reconstituirt sich die frühere Verbindung. Eine kalte farblose Lösung von salpeters. Eisenoxyd wird um so tiefer gelb, je mehr Säure man durch Ammoniakzusatz entzieht.

Über das Verhalten der Eisensalzauflösungen gegen Kohle hat Stickel Versuche angestellt; er glaubte zu dem Resultat gelangt zu seyn, daß das Eisen aus Flüssigkeiten, die nicht sehr sauer sind, am leichtesten durch Kohle entfernt werden könne. Anthon (Rep. IX. S. 47) hat bei der Thierkohle außer Zweifel gesetzt, daß sie diese Eigenschaft nur dem in ihr enthaltenen kohlensauren Kalk verdankt; denn völlig von dieser Erde befreite Thierkohle äußerte durchaus keine Wirkung mehr auf Lösungen der Eisensalze.

Der sogenannte Glauber'sche Eisenbaum, welcher durch Eintragung eines Eisensalzes in Kieselfeuchtigkeit entsteht, ist nach Böttger nicht sowohl metallisches Eisen, als vielmehr kieselsaures Eisenoxydul. Man kann diese Vegetation leicht auf folgende Art entstehen sehen: Man bringe in eine Auflösung von Wasserglas (aus 1 Quarz, 3 kohlens. Natrum oder Kali zusammengeschmolzen) ein erbsengroßes Stück von bis zur Trockne eingedampftem Eisenchlorür. In kurzer Zeit steigen vom Boden des Gefäßes aus an der Oberfläche des Eisensalzes weiße, dünne, größtentheils bandförmige Säulen von beträchtlicher Höhe auf, die so zunehmen, daß sie bis an's Niveau der Flüssigkeit steigen und dort eine Art Decke bilden. In wenig Stunden ist die Vegetation vollendet, deren anfangs weiße Farbe später ins Grüne und Bläuliche übergeht. Gießt man die Flüssigkeit behutsam ab, so läßt sich die Vegetation recht gut aufbewahren.

Stahl (1. B. S. 788). Über den Einfluß des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls hat Stengel (Kastners Arch. IX. u. X. B.) Versuche angestellt.

Schwefeleisen (1. B. S. 790). Wöhler (Pogg. Ann. XXXVII. 238) hat gezeigt, daß Schwefeleisen im maximum leicht auf eine ähnliche Weise wie das Musivgold künstlich hervorgebracht werden kann. Man vermischt Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak, erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben bis zu einer Temperatur, die kaum höher ist, als zur Sublimation des Salmiaks erfordert wird. Nach dem Erkalten wird die Masse geschlemmt, wobei das Schwefeleisen in kleinen messinggelben Würfeln zurückbleibt.

Eisen und Stickstoff gehen, wie schon im 1. B. S. 790 erwähnt wurde, eine Verbindung ein. Despretz fand das Gewicht von Eisendrath, welcher der Einwirkung von Ammoniak in der Glühhitze wiederholt ausgesetzt worden war, bis zu 4,5 Proc. vermehrt, in andern Versuchen betrug dieselbe aber nur 5,7 und 8 Procent. Der Eisendrath war dabei weiß und brüchig, selbst zerreiblich geworden; er wurde vom Magnet noch angezogen; sein spec. Gew. hatte sich von 7,79 auf 5,00 vermindert. Als über das mit Ammoniak behandelte Eisen in der Glühhitze Wasserstoffgas geleitet wurde, ergaben sich nur Spuren von Wasser; aber es zeigte sich in dem Wasser, in welches das entweichende Gas geleitet wurde, die Gegenwart von Ammoniak, woraus hervorgeht, daß mit dem Eisen Stickstoff verbunden war.

Eisen und Kupfer. Es ist im 1. B. S. 795 gesagt worden, daß Eisen und Kupfer sich nur schwierig vereinigen. Dieß gründet sich darauf,

daß, wenn man beide Metalle auf einem Gebläseheerd zusammenschmilzt, man Gußeisen erhält, welches nur mit geringen Spuren von Kupfer verbunden ist; beide Metalle bleiben getrennt, wiewohl eines durch das andere verunreinigt. Es läßt sich aber Stabeisen und Kupfer, wie Mushet (Jahresb. 16. S. 119) gezeigt hat, in allen Verhältnissen legiren; daß aber das Hinzukommen von Kohle die Bildung von Gußeisen und Ausscheidung von Kupfer bewirkt. Die Legirung von gleichen Theilen Kupfer und Eisen ist röther als Kupfer allein; sie hat viel Festigkeit; wird aber die Menge des Eisens vermehrt, so wird die Farbe der Legirung blässer und diese spröder. Auch mehr Kupfer mindert die rothe Farbe. Auch Stahl kann mit Kupfer zusammengeschmolzen werden.

Mohr hat über einige Eisenpräparate in Liebig's Annal. B. 29. S. 173 Erfahrungen mitgetheilt, die hier noch eine Stelle finden müssen.

Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid (1. B. S. 560) läßt sich nach ihm am leichtesten auf die Weise darstellen, daß man sehr fein gepulverten Blutstein (Lapis haematites) mit Salzsäure digerirt und zuletzt kocht. Der Blutstein wird sehr leicht und reichlich aufgelöst, die erhaltene, durch Absetzen geklärte Auflösung wird alsdann bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft und in einer mit einer Glasglocke bedeckten Schale in den Keller zum Krystallisiren hingestellt. Oft fängt die Krystallisation erst nach 4 bis 5 Tagen an; sie dauert aber alsdann 6—8 Monate lang, zuweilen bis zum vollständigen Gestehen der Masse. Die krystallisirende Lauge, so wie auch das krystallisirte Salz hauchen wasserleeres salzsaures Gas aus. Es ist aber dieses wasserhaltige Eisenchlorid kein saures Salz, sondern, wie Mohr sich durch Versuche überzeugte, mit dem sublimirten Eisenchlorid, den Wassergehalt abgerechnet, völlig identisch. Es muß in weithalsigen Gläsern, die mit Glaspfropfen verschlossen sind, aufbewahrt werden. — Das wasserfreie sublimirte Eisensalz läßt sich am besten aus dem wasserhaltigen krystallisirten Chlorid darstellen; man bringt es zuerst in einer Retorte (oder Medizinglase) zum Schmelzen, wobei zuerst das Wasser entweicht und dann bei allmählig verstärkter Hitze das Salz sublimirt. Man sieht die krystallinischen Flitter im Glas umhertreiben und befördert ihre Condensation durch Überstülpen eines kalten hessischen Tiegels, wenn man ein gerades Glas angewendet hat. Es bleibt bei Befolgung dieses Verfahrens eine bedeutend geringere Menge basisches Salz zurück, als wenn man die saure Auflösung unmittelbar zur Trockne eindampft. Ein Theil des Salzes wird jedoch immer zersetzt.

Der Liquor ferri muriatici oxydati der Preuß. Pharmacop. (1. B. S. 561) ist ein sehr unbestimmtes Präparat. Es enthält sehr viel freie Säure, und dennoch ist selten die ganze Menge des angewendeten Eisenoxyds gelöst worden. Von gleicher Beschaffenheit wird aber dasselbe erhalten, wenn man 2 Theile des krystallisirten wasserhaltigen Eisenchlorids in 1 Theil dest. Wasser auflöst, wobei, wenn das Salz rein ist, keine Filtration erfordert wird.

Zur Darstellung des eisenhaltigen Salmiaks (1. B. S. 565) eignet sich dieses Präparat ebenfalls am besten, weil es keine freie Säure enthält und fester Zusammensetzung ist. Man löse den Salmiak in der geringsten Menge Wasser auf, füge das Chlorid ($\frac{1}{12}$) hinzu und dampfe bei gelinder Wärme unter beständigem Umrühren zur Trockne ein. Die Farbe und die Mischung des Präparats ist immer dieselbe.

Fluor (1. B. S. 798). G. J. und Th. Knox haben Quecksilberfluorid durch trocknes Chlor in einem Gefäß von Flußspath zu zersetzen versucht. Sie erhielten dabei ein gelbliches oder grünliches Gas, welches ein Goldblatt angriff, das davon braungelb wurde. Wenn das Blatt auf Glas gelegt und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wurde, so fand sich nach dem Abrauchen der Flüssigkeit das Glas da, wo das Blatt gelegen hatte, tief angefressen. Daraus schließen sie, daß Fluorgas entwickelt und von Gold zu Fluorgold absorbirt worden sey.

Hydrargyrum (1. B. S. 812). Auflöslichkeit des Quecksilbers in Wassers. Die alten Ärzte ließen metallisches Quecksilber mit Wasser abkochen und brauchten das davon wieder abgegossene Wasser (Aqua mercurialis) als wurmtreibendes Mittel. Aber die damit angestellten Versuche haben kein Quecksilber darin entdecken lassen, daher die medizinische Anwendung dieses Wassers immer mehr in Vergessenheit gerathen ist. Wiggers ließ 2 Unzen Quecksilber mit 20 Unzen Wasser langsam auf die Hälfte einkochen, dann absetzen, goß die obere Schicht Wasser ab und prüfte den Rest desselben mit Schwefelwasserstoff und mit Zinnchlorür. Allein beide Reagentien gaben kein Quecksilber zu erkennen, auch nicht, wenn das Wasser durch Abdunsten concentrirt wurde. Da aber das Quecksilber das Wasser nicht zu zersetzen vermag, um hierauf im oxydirten Zustande aufgelöst zu werden und mithin die Reagentien auch keine Reaktionen bewirken konnten, so wäre der Fall denkbar, daß das Quecksilber auch als Metall, und zwar im gasförmigen Zustande, von dem Wasser aufgenommen seyn könnte. Wiggers ließ deshalb 3 Unzen des nach obiger Angabe mit Quecksilber gekochten und von diesem mit aller nöthigen Vorsicht wieder abgegossenen Wassers nach vorgängiger Einmischung von etwas Salpetersäure bis auf etwa 8 Tropfen eindunsten und erhielt in diesem mit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür unzweifelhafte Reaktionen auf Quecksilber.

Das Quecksilber ist also in dem damit gekochten Wasser (freilich nur in äußerst geringer Menge), und zwar im gasförmigen Zustande enthalten. Das Quecksilber hat nämlich wie jeder andere flüssige Körper seine, obgleich geringe, Tension, so daß es dann, wie jedes andere Gas, vom Wasser aufgenommen wird. — Paton und Favrot (Journ. de Ch. med. 1838. Juill. p. 306) haben die vorgeschriebenen Versuche von Wiggers wiederholt, aber entgegengesetzte Resultate erhalten, so daß es noch unentschieden ist, ob wirklich eine Auflösung des Quecksilbers in Wasser statt finden kann.

Quecksilberoxyd (1. B. S. 821). Die Auflöslichkeit des Quecksilberoxyds in Wasser ist schon von Donovan (1. B. S. 824) behauptet worden. Marchand (Pogg. Ann. XLII. 459) hat diese Angabe neuerdings durch Versuche bestätigt. Er erhitzte reines Oxyd so weit, daß ein Theil in Quecksilbermetall und Sauerstoff zerfiel; dieses Oxyd wurde mit Wasser gekocht und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammonium deutlich braun gefärbt; selbst noch war dieses der Fall mit der zwanzigsten Auskochung und mit Oxydul, das zuvor mit kaustischer Kalilösung gekocht worden war. Auch Boudet hat diese Angaben bestätigt, so daß es erwiesen ist, daß das Quecksilberoxyd in heißem Wasser etwas löslich sey; kaltes Wasser hat aber keine Wirkung darauf. Die Auflösung des Quecksilberoxyds in Wasser färbt den Veilchensaft grün und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wieder her.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum (1. B. S. 830). Jonas (Archiv d. Ph. 15. S. 96) bedient sich bei Bereitung dieses Präparats zur schnellern Vereinigung beider Theile statt des Schwefelammoniums der Ätzammoniakflüssigkeit. Man erwärmt dabei die Reibschale öfters bis zu 60—80° R. oder bringt das Gemenge, nachdem man es einige Zeit zusammengerieben hat, in eine schickliche geräumige Flasche und übergießt den Inhalt mit so viel Salmiakgeist, daß das Ganze nach Umschüttelung einem dünnen Brei ähnlich wird. Wird dieses Gemenge nur von Zeit zu Zeit auf eine schickliche Art erwärmt, z. B. im Wasserbade, das 60—70 R. zeigt, und herausgenommen öfters anhaltend geschüttelt, so wird in kurzer Frist eine vollständige Vereinigung beider Körper hervorgehen, die nun ein untadelhaftes Präparat liefert. Daß man beim Umschütteln des Mangans mit Vorsicht wegen der Expansion des Ammoniaks verfahren müsse, versteht sich von selbst, so wie, daß man bei diesem Verfahren nur einmal nöthig hat, Salmiakgeist anzuwenden.

Chemische Ermittlung des Quecksilbers in gerichtlich-medizinischen Fällen. Bei diesen Untersuchungen stößt man auf so manche Schwierigkeiten, besonders wenn man stark mit organischen, nicht flüchtigen Substanzen versetzte Massen zu untersuchen hat. Die Quecksilbersalze gehen nämlich mit den organischen Stoffen schwer lösliche Verbindungen ein, welche durch keine äußern Kennzeichen auf die Gegenwart des Giftes schließen lassen. Nur bei den unlöslichen Verbindungen, wie dem Calomel oder rothem Präcipitat, kann man in den Häuten des Magens oder in den Contentis die kleinen Körnchen durch sehr vorsichtiges Schlemmen noch auffinden. Bei Quecksilbervergiftungen hat man es gewöhnlich nur mit Sublimat oder rothem Oxyd zu thun; die Salze der Salpetersäure kommen nicht in die Hände des Publikums. Das Verhalten des Quecksilbersublimats zu Reagentien ist im 1. B. S. 579 angegeben worden. Läßt sich in der organische Substanzen haltenden Flüssigkeit durch keines der dort genannten Mittel Spuren von

Quecksilber auffinden, so verfährt man mit den unlöslichen Verbindungen, wie S. 583 vorgeschrieben worden ist. Man kann auch die verdächtigen Stoffe mit dem 4fachen Volum einer Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser in einem Glas- oder Porcellangefäß in freier Luft so lange kochen, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, die Flüssigkeit durch ein Colatorium absondern und diese Arbeit mit dem Rückstand noch einigemal wiederholen. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden hierauf zusammengegossen, dazu noch ¼ so viel chlorsaures Kali hinzugefügt, als bereits verbraucht worden, das Ganze abermals gekocht, bis kein Geruch nach Chlor mehr bemerklich ist, der Rückstand mit Wasser verdünnt, wenn er zu wenig betragen sollte, und filtrirt. Die so erhaltene Flüssigkeit enthält nun das Quecksilber, wenn solches in der also behandelten Flüssigkeit vorhanden war, als Sublimat aufgelöst und bietet in solchem Fall mit Ätzkali, Ätzammoniak und Schwefelwasserstoff die bekannten Reaktionen dar. Ganz kleine Quantitäten Quecksilber werden nach der ebenfalls im 1. B. S. 584 beschriebenen Methode mittelst Goldblättchen erkannt. — Da das gewöhnliche ächte Blattgold wegen seiner großen Dünnheit sich nicht gut zu letzterm Versuche anwenden läßt und dickere Goldblättchen nicht überall leicht zu haben sind, so bedienen sich Simon und Sobernheim (d. Toxicologie S. 261) des dünnen Messingblechs, welches unter dem Namen Knittergold im Handel vorkommt. Es muß stark angeglüht und darauf mit Essigsäure wieder gehörig blank und oxydfrei gemacht werden. Ein Streifen von 3 Linien Breite und 4 Zoll Länge wird mit einem gleichgroßen Streifen reinen Stanniols zusammengelegt und spiralförmig gewunden. (Ein nicht geglühtes Messingblech ist zu elastisch, um die Form beizubehalten.) Der Stanniol muß aber vorher auf seine Reinheit von Quecksilber geprüft werden, welche man daran erkennt, daß ein in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre mit Hülfe des Löthrohrs geglühter Staniolstreifen an den kältern Theil der Röhre keine kleinen, zuweilen nur mit der Lupe zu erkennende Quecksilberkügelchen ansetzt. In Ermanglung eines quecksilberfreien Stanniols läßt man sich englisches Plockzinn zu dünnen Plättchen ausschlagen. Die so spiralförmig zusammengerollten Metallblättchen werden dann in die mit einigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuerte Quecksilberlösung gelegt. Bei Gegenwart von Quecksilber erscheint der mit dem Zinnblatt zusammengedrehte Messingstreifen größtentheils wie versilbert; wird er hierauf fest zusammengerollt und in einem Glasröhrchen bis zum Gluhen erhitzt, so wird ein geringer Anflug entstehen, in welchem man aber kaum Quecksilberkügelchen bemerken kann. Man muß daher die Röhre dicht vor dem Anflug abschneiden und mit einer Elfenbeinspitze den Anflug zusammenstreichen, wo sich dann Quecksilberkügelchen werden bemerken lassen. Das Zinnblatt läßt, eben so geglüht, gar keinen Quecksilberanflug erscheinen. Durch Reduktion kann das Quecksilber nachgewiesen werden, wenn man die verdächtigen Stoffe, seyen es Kontenta oder die schon durch ihr Ansehen verdächtigen inneren Magenhäute, seyen es breiartige Substanzen, etwa Speisen, mit dem 3ten bis 4ten Theil kohlen-

saurem Natrum vermengt und das Gemenge behutsam so weit trocknet, daß es sich in eine Retorte füllen läßt. Darauf fügt man mittelst eines Korks, durch welchen der Retortenhals geht, die Vorlage nicht luftdicht an und erhitzt den Apparat über der Spirituslampe oder über Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten sprengt man den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung ab, den man dann nochmals mit der Sprengkohle der Länge nach in 2 Theile theilt. Die innere Seite des Halses findet man mit zähem empyreumatischem Öl bedeckt; etwa einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt, sind Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Um sich jedoch vor aller Täuschung möglichst sicher zu stellen, da die in dem braunen Öl eingeschlossenen Luftblasen oft ein den Quecksilberkügelchen täuschend ähnliches Ansehen haben, muß man mit dem Finger auf die Stelle streichen, wo die Kügelchen zu liegen scheinen, wo sich dann auf dem Finger das Quecksilber entweder schon mit unbewaffnetem Auge oder durch die Lupe erkennen lassen wird. Buchner (d. Toxikologie 2. Aufl. S. 531) empfiehlt, das brenzliche Öl mit warmem Alkohol wegzunehmen.

Indigo. (1. B. S. 843.)

Marquart (B. R. 7. 1) hat gezeigt, daß die Blumen der Orchideen Indigo in reduzirtem Zustande enthalten; der davon ausgepreßte Saft wird an der Luft zuerst grün und läßt darauf ein dunkelblaues Pulver fallen, welches Indig ist.

Dumas hat über die Zusammensetzung des Indigos und dessen Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure neue Versuche angestellt (Ann. d. Ch. et de Ph. LXIII, 265). Er sieht denselben zusammengesetzt an aus 16 At. Kohlenst., 10 At. Wasserst., 2 At. Stickst. und 2 At. Sauerstoff. — Die Indigschwefelsäure fand er zusammengesetzt aus 1 At. Indigo und 2 At. Schwefelsäure; ihr Sättigungsgewicht entspricht der Hälfte der darin vorhandenen Schwefelsäure. Er betrachtet die Indigschwefelsäure mit der Weinschwefelsäure analog zusammengesetzt und setzt den Indigo in die Gruppe des Alkohols, des Holzgeistes ꝛc., worüber dessen Abhandlung, so wie die Bemerkungen von Berzelius (Jahresb. 17. S. 294) nachgelesen zu werden verdienen.

Über das Verhalten der Kohlenstickstoffsäure gegen Opiumauflösungen s. unten Opium.

Iodum. (1. B. S. 850.)

Das Jod wird, wie Emanuel Sarphati (Rep. 9. S. 303) dargethan hat, in allen Meerpflanzen und allen Meerthieren der untern Ordnung angetroffen. Hopfer entdeckte aber auch Jod im Berger Leberthran und Jonas fand dasselbe, neben Brom, in den eingesalzenen Häringen. Das Jod kommt übrigens in der Natur immer gleichzeitig mit Chlor und wahrscheinlich auch mit Brom vor, und in jenen Stoffen, in welchen es einmal

gefunden, ist es wahrscheinlich immer anzutreffen. Wo Brom gefunden wird, ist auch Jod anzutreffen, dagegen sich Chlor in vielen Pflanzen findet, die keine Spur von Jod oder Brom enthalten. Um einen Jodgehalt in organischen Körpern aufzufinden, hält Sarphati (am angeführten Ort) folgendes Verfahren für das zweckmäßigste. Die organischen Körper werden getrocknet und bei nicht zu starker Glühhitze verbrannt; die erhaltene Asche wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge so weit verdampft, daß die krystallisirbaren Salze sich trennen. Man entfernt die unkrystallisirbare Flüssigkeit von den Krystallen, dampft erstere zur Trockne ein, zieht den erhaltenen trocknen Rückstand zu wiederholtenmalen mit Alkohol aus und sucht in dem Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols den Jodgehalt nach einer der bekannten Methoden zu beweisen. Mineralwässer werden natürlich auf analoge Weise abgeraucht wie jene Lauge; unorganische Körper aber fein gepulvert, mit der gleichen Menge kohlensaurem Kali geglüht und die erkaltete Masse unmittelbar mit starkem Alkohol extrahirt. — Zur Erkennung des Jods in den Rückständen der alkoholischen Lösung behandelt man dieselben am geeignetsten mit Salpetersäure und Stärkmehl oder nach Casaseca mit starkem Chlorwasser und Stärkmehl. Bei unorganischen Körpern ist das Stärkmehl in kochender verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und dieser Flüssigkeit einige Tropfen Chlor zuzusetzen, wodurch man im Stande ist, den Jodgehalt in Körpern darzuthun, wo man ihn auf andere Art vergebens sucht. Nur ist nicht zu vergessen, daß in dieser Verbindung das Amylum nicht blau, sondern grün gefärbt wird. —

Nach Jonas (Ann. d. Ph. XX, 40) soll man sich zur Entdeckung des Jods der Stärke in der Art bedienen, daß man ein Stück weißen Kattun mit Stärkkleister schwach tränkt, trocknet, hierauf wieder aufweicht und in die zu prüfende Flüssigkeit legt, worin es dann blau wird.

Die Darstellung des Jods geschieht, wie S. 350 1. B. angegeben worden, aus dem Klep oder Varecksoda. Um den Gehalt derselben an Jod zu bestimmen, bedient man sich gewöhnlich des Silbersalpeters, indem man eine concentrirte Vareck-Soda-Solution mit Salpetersäure sättigt und hierauf mit Silbersolution präcipitirt. Der aus Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammengesetzte Niederschlag wird sodann mit Ätzammoniakflüssigkeit behandelt, um das Chlor- und Bromsilber aufzulösen. Aus dem Gewichte des zurückbleibenden Jodsilbers läßt sich die Jodmenge in der Soda genau bestimmen. — Ein neues Scheidungsmittel hat jetzt Lassaigne (Journ. de Ch. med. I. IV. S. 349) an der Palladium-Solution in Vorschlag gebracht, weil die Unauflöslichkeit des Jod-Palladiums so bedeutend ist, daß $\frac{1}{400.000}$ eines alkoholischen Jodsalzes in einer wässerigen Solution mit Palladiumchlorid oder Nitrat immer eine dunkelbraune Färbung und nach 12 Stunden einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag (Jodpalladium) gibt, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen werden kann. Das präcipitirte Jodpalladium besteht aus 2 At. Jod und 1 At. Palladium.

Im Großen wird jetzt das Jod von Whytelaw in Schottland aus demjenigen Klep bereitet, der auf der Westküste von Irland durch Verbrennen von Fucus palmatus erhalten wird. Es werden daselbst in der Woche gegen 1500 Unzen Jod bereitet (Jahresb. 1837. S. 81).

Da das Jod in neuerer Zeit zu Bädern verwendet wird, so ist ein Verfahren, solches aus den gebrauchten Bädern wieder zu gewinnen, sehr erwünscht und wird die allgemeine Anwendung dieser Bäder sehr erleichtern. Liebig (Ann. d. Pharm. XXI. S. 219) versetzt zu diesem Zweck das Jodbad mit einer Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Th. Eisenvitriol in 12 Th. Wasser und setzt dann vorsichtig etwas Ammoniak (auf 1 Bad aus 2 Drachmen Jod und 4 Dr. Jodkalium ½ Dr.) zu und läßt den Niederschlag von Kupferjodür absetzen, worauf man die klare Flüssigkeit prüft, ob sie noch gefällt wird. Das Jod wird durch dieses Verfahren vollkommen ausgeschieden. Man läßt den Niederschlag von 6—8 Bädern zusammenkommen, wäscht ihn dann auf einem Filter mit Wasser aus, trocknet und wägt ihn, bringt ihn in eine Retorte, setzt auf 5 Theile desselben 2 Th. Braunstein, 3 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser zu und destillirt nach wohl angefügter Vorlage im Sandbade bis zur Trockne, zuletzt bei etwas stärkerem Feuer. Thais hat auf diese Art aus 2 Bädern, denen 8 Dr. Jodkalium und 4 Dr. Jod zugesetzt worden war, 7 Dr. ganz reines Jod wieder erhalten.

Im Handel kommt das Jod sehr oft mit andern Stoffen verunreinigt vor. Righini reinigt dasselbe auf die Weise, daß er das unreine Jod mit gleichen Theilen feingepulverter Eisenfeile mengt und über der Lampe in eine künstlich kalt erhaltene Vorlage sublimirt.

Verhalten des Jods zu andern Körpern. Reibt man nach v. Grundner Jod und essigsaures Kali trocken zusammen, so entsteht eine schön blaue Färbung. Buchner jun. bestätigt dieß; es ist nur wenig Jod nöthig und das indigblaue Pulver nimmt, wie Indig, beim Glätten Kupferglanz an. Wasser und Alkohol zerstören die Farbe und liefern durch freies Jod braun gefärbte Lösungen, welche beim Abdampfen unter andern auch Jodkalium hinterlassen. Mit andern essigsauren Salzen konnte Buchner diese Reaktion nicht hervorbringen. — Sehr auffallende Erscheinungen bringt auch das Jod mit dem Brechweinstein hervor, wie Preuß (Ann. d. Ph. 29. S. 214) beobachtet hat. Eine heiße Auflösung von 100 Gran Brechweinstein in 2 Unzen Wasser löst bis zu 34 Gran Jod ohne Färbung auf; die farblose Auflösung wird nach dem Erkalten etwas milchicht, hat man aber mehr Jod zugesetzt, so bildet sich ein lebhaft orangefarbener Niederschlag. Die Auflösung reagirt stark sauer und fällt die Lösungen der Bleisalze gelb, die Quecksilberoxydsalze scharlachroth und die Silbersalze blaßgelb. Der orangefarbene Niederschlag wird bei Zusatz von mehr Jod wieder aufgelöst, die Lösung wird undurchsichtig braun, läßt sich aber mit Wasser ohne Trübung mischen. Aus der farblosen Lösung scheiden sich, nachdem sie 12 Stunden gestanden hat, auf dem Boden und der Oberfläche der Flüssigkeit Flitter vom reinsten, dem metallischen Golde täuschend ähnlichen Ansehen

ab. — Auch viele andere Salze und mehreree Substanzen erleiden in Berührung mit Jod mannigfaltige Färbungen, wie Voget (d. Notitzen Bd. III. S. 4) durch Versuche gefunden und in Tabellen aufgezeichnet hat. Die Wirkungen des Jods auf organische Salzbasen sind von Pelletier erforscht worden (Arch. d. Pharm. 13. S. 40). Es geht daraus hervor, daß sich das Jod mit den meisten organischen Salzbasen zu bestimmten Verbindungen vereinigen kann; so gibt das Strychnin ein krystallisirbares, aus 2 At. Jod und 1 At. der Base bestehendes Jodür; das Brucin gibt 2 Jodüre; das Cinchonin und Chinin geben jedes ein Jodür, worin das Jod und das Alkaloid zu gleichen Atomen sich vereint finden.

Jodsäure (S. 855). Zur Darstellung dieser Säure vertheilt man nach Thomson 126 Gran Jod in 24 Unzen Wasser und leitet in dasselbe so lange gewaschenes Chlorgas, bis alles Jod aufgelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man erhitzt sie nun zum Sieden zur Entfernung des freien Chlors, fügt 295 Gran frisch niedergeschlagenes Silberoxyd hinzu, läßt 10 Minuten lang sieden und filtrirt das Chlorsilber ab. Nach vorsichtigem Verdampfen des Filtrats hat man reine Jodsäure. Sie ist aus 2 At. Jod und 5 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Die Über-Jodsäure (s. Annal. d. Pharm. XVII, 254) erscheint in Krystallen, die sich an der Luft nicht verändern, in Wasser leicht auflöslich sind und durchs Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Jodsäure übergehen. Sie besteht aus 2 At. Jod und 7 At. Sauerstoff. Die jodsauren und überjodsauren Salze sind neuerlichst von Rammelsberg einer genauen Untersuchung unterworfen worden (s. Pogg. Ann. 24. S. 545).

Jodwasserstoffsäure (1. B. S. 856) bereitet Buchanan (Annal. d. Ph. 25. S. 326) Behufs zur inneren Anwendung durch Auflösung von 21,330 Gran Jodkalium und 264 Gran Weinsäure in hinreichender Quantität Wasser, daß jede Drachme der Flüssigkeit 3 Tropfen der Säure enthält. Dieses Präparat ist angenehm sauer und kann ziemlich lange aufbewahrt werden. Diese Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit allen organischen Salzbasen zu Salzen, welche sich leicht mit einem Überschuß der Base verbinden. Diese Verbindungen werden durch Jodsäure zersetzt; es scheidet sich Jod aus der Jodsäure ab, während das Hydriodat in Jod sich verwandelt.

Jodkalium (1. B. S. 859). Nach der Preuß. Pharm. bereitetes Jodkalium (wo man bekanntlich die Auflösung des Jods in Ätzlauge zur Trockne verdunstet und das Salz ½ Stunde lang glüht,) ist zwar völlig farb- und geruchlos, reagirt aber alkalisch und seine Auflöslichkeit in Alkohol hängt blos von dem Grade der Glühhitze ab, welche dasselbe erlitten hat. Ist es sehr stark geglüht, wobei aber ein sehr bedeutender Verlust an Jodkalium statt findet, so geschieht die Auflösung vollständig; sonst nicht. Ganz besonders verhält es sich, selbst wenn es geglüht worden, gegen Säuren; seine verdünnte Auflösung wird nämlich von sehr vielen Säuren, namentlich von

verdünnter Salpeters., Schwefels., mehreren Pflanzens. ꝛc., so wie von saurem weinsauren und kleesauren Kali zersetzt; desgleichen erzeugen Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas eine gelbe Färbung, welche jedoch im Überschuß des letztern wieder verschwindet. Schweflige Säure gibt eine braungelbe, wieder verschwindende Färbung. Blausäure färbt die Flüssigkeit erst nach langer Zeit schwach gelblich. Alle diese Färbungen verschwinden durch Zusatz ätzender Alkalien und erscheinen durch Säuren wieder. Reines Jodkalium zeigt aber bekanntlich solche Erscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, nur mit Chlor und schwefliger Säure ist dieß der Fall. Wahrscheinlich ist also unzersetztes jodsaures Kali vorhanden. Nur durch anhaltendes Glühen des Salzes hört die Reaktion auf, wobei freilich viel Jodkalium verloren geht; doch ist auch bei großen Mengen die vollständige Zersetzung sehr schwierig. Die Methode der Ph. Bor. liefert demnach vor dem Glühen eine völlig neutrale Verbindung von Jodkali und jodsaurem Kali, wenn das Kali kohlensäurefrei war. Nach dem Glühen muß aber das Präparat alkalisch reagiren, da das jodsaure Kali beim Glühen nicht allein Sauerstoffgas, sondern auch Jod entwickelt. Die übrigen bekannten Reinigungsmethoden liefern reines Jodkalium. In ökonomischer Hinsicht ist die Turner'sche Vorschrift die beste. Man löst nach dieser Jod in Ätzlauge bis zur schwarzbraunen Farbe auf, verdünnt mit dest. Wasser und leitet Schwefelwasserstoff durch, bis die Flüssigkeit farblos ist und durch Essigsäure (oder jede verdünnte Mineralsäure) nicht mehr gefärbt wird. Die freigewordene Jodwasserstoffsäure neutralisirt man vorsichtig mit Kali, wobei es immer praktischer ist, etwas zu wenig als zu viel Kali zu nehmen. Unzureichende Verdünnung der Flüssigkeit kann Jodverlust durch Bildung von Jodschwefel herbeiführen (s. Herzog in B. Archiv d. Ph. 14 S. 90). Horemann (Pharm. C. B. 1838 S. 719) hat ebenfalls bestättigt, daß es schwer hält, nach der Pr. Pharm. ein völlig jodsäurefreies Jodkalium darzustellen. Auch wird die angewandte Ätzkaliflüssigkeit nur selten völlig frei von Kohlensäure seyn und dadurch das Jodkalium mit kohlens. Kali verunreinigt werden. Das Jod ist nicht vermögend, die Kohlensäure auszutreiben, es bildet sich doppelt kohlens. Kali und die Flüssigkeit wird völlig neutral erscheinen, nach dem Glühen aber stark alkalisch reagiren. — Nach Wittstein (Repert. 13 S. 227) reagirt auch ein von kohlens. Kali befreites, an der Luft vollkommen trocken bleibendes Jodkalium alkalisch. Er löste ein selbst bereitetes Jodkalium in starkem Alkohol auf, filtrirte die Auflösung von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kali ab und ließ das Jodkalium krystallisiren. Das Salz wurde selbst nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft nicht feucht, aber die Auflösung desselben färbte das geröthete Lakmus deutlich blau. — Die von Baup angegebene Bereitungsart des Jodkaliums mittelst Jod und Eisen (s. 1. B. S. 860) findet Wittstein sehr unvortheilhaft, weil, anderer Nachtheile nicht zu gedenken, immer ein bedeutender Verlust damit verbunden ist, welcher von der von selbst erfolgenden Zersetzung des Jodeisens und Entweichen des Jods herrührt. Das im Handel vorkommende Jodkalium ist selten rein; es findet sich mehr oder

weniger jodsaures Kali und kohlensaures Kali darin. Vom ersteren oft so viel, daß mit verdünnter Schwefelsäure die Lösung desselben eine tiefbraune Farbe annimmt und sogleich sich Jod ausscheidet. Von letzterem fand Hornemann einmal in 16 Unzen Jodkalium 2 Unzen. Derselbe wendet daher zur völligen Zersetzung der Jodsäure die Schwefelwasserstoffsäure an, wo man stets ein gutes und durch Schwefelsäure nicht gefärbt werdendes Präparat erhält. Wahrscheinlich ist auch dieses jodsaure Kali im Jodkalium die Ursache, daß die mit letzterem gemengten Salben so häufig eine gelbe Farbe annehmen, welcher Umstand wohl nicht immer dem Alter des Fetts zuzuschreiben ist. Die geringste Bildung einer Fettsäure muß hier eine Abscheidung von Jod und dieses ein Gelbwerden der Salbe bewirken. Nöthig ist es auch, das Jodkalium gegen die Einwirkung des Chlors gehörig zu schützen. Jodkalium, das in einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen Glase befindlich und in der Nähe von Chlorwasser stand, welches häufig geöffnet wurde, färbte sich, durch Freiwerden von Jod, gelb.

Um Jodkalium auf kleine Mengen von Chlorverbindungen zu untersuchen, ist nach Rose's Ansicht folgende Methode die beste; sie gründet sich auf die schon von Gay-Lussac beobachtete große Schwerlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak. Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaure Silberoxydlösung, als noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird, und darauf Ammoniak im Überschuß. Entsteht nach Umschütteln und Filtriren in der filtrirten Flüssigkeit durch Übersättigung vermittelst Salpetersäure nur eine Opalisirung, so war das Jodkalium entweder ganz oder doch fast ganz rein von Chlormetall, dessen Gegenwart sich, nach der Übersättigung durch Salpetersäure, durch einen Niederschlag von Chlorsilber zeigen würde.

Jodnatrium. Löst man nach Preuß (Ann. d. Ch. 26. S. 93) Jod in Ätznatrumlauge, dampft ab und glüht das Salz, so entweichen bei der Temperatur, in welcher das jodsaure Natrum zerlegt wird und die Masse anfängt weich zu werden, oder zu schmelzen, Jod in Gestalt dichter violetter Dämpfe. Die wässerige Lösung des so erhaltenen Salzes krystallisirt weit leichter und schneller, als die des Jodkaliums. Löst man die Krystalle in Wasser, so wird durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren auch selbst aus ziemlich verdünnten Lösungen alles Jod als ein feines, graues, metallischglänzendes Pulver ausgeschieden. Dieses Verhalten findet nach Liebig (Ann. 27 S. 43) darin seine Erklärung, daß jodsaures Natrum, mit oder ohne Überschuß von Alkali geglüht, im letztern Fall, unter Abscheidung von Jod, in Sauerstoffgas und in eine Verbindung zerfällt, die sich als basisch unterjodigsaures Natrum betrachten läßt; dieselbe wird erst bei Weißglühhitze zersetzt und zerlegt sich mit Wasser in Jodnatrium und jodsaures Natrum. — Die Krystalle, welche Preuß aus der geschmolzenen Masse erhielt, bestehen aus einer Doppelverbindung von jodsaurem Natrum mit Jodnatrium. Bei Zusatz von einer Säure zu ihrer Auflösung oxydirt sich das Natrium des Jodnatriums auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure des jodsauren

Natrums, und das Jod des letztern, so wie das des Jodnatriums, scheidet sich in Gestalt eines dicken Niederschlags ab. Diese Erfahrung ist bei der Darstellung des Jodnatriums zu berücksichtigen. Am besten ist es daher, die geglühte Masse von der Auflösung des Jods in Natrumlauge wieder in Wasser aufzulösen und so lange Schwefelwasserstoffsäure durchzuleiten, als noch eine Fällung von Schwefel bemerkbar ist, von dem Schwefel abzufiltriren und das Jodnatrium zur Krystallisation zu bringen.

Diejenigen Jodmetalle, die bereits zur medizinischen Anwendung gezogen wurden, sind oben im 1. B. S. 863—868 beschrieben worden.

Von den übrigen Jodmetallen ist noch des Jod-Antimons zu gedenken, indem dessen beide Bestandtheile sich so ausserordentlich leicht mit einander vereinigen, daß es nicht nöthig ist, daß einer derselben sich vorher in einem flüssigen oder dampfförmigen Zustand befinde. Ein Gemenge von 22 Th. Jod und 64 Th. Antimon verbindet sich bei einer Temperatur von 50—60 R. zu Jod-Antimon unter starker Erhitzung und Entwickelung von rothen Dämpfen. Ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verbindung zwischen Jod und Antimon, wenn beide Körper im feinzertheilten Zustande mit einander gemengt einige Zeit in Berührung bleiben. Das Jodantimon destillirt als dunkelrothbraune Flüssigkeit über, die schnell zu einer fast metallisch glänzenden, theils braunrothen, theils zinnoberrothen Masse gesteht, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird.

Zur Ausmittlung einer Jodverbindung in gerichtlich-medizinischen Fällen ist die fragliche Substanz mit so viel Ätzlauge zu zersetzen, daß sie eine deutliche alkalische Reaction zeigt, darauf bis zur Honigdicke zu verdampfen, wenn sie nicht schon diese Consistenz besitzt, dann mit ihrem 3fachen Gewicht Alkohol wohl untereinander zu schütteln, durch Leinwand zu gießen, den Rückstand nochmals mit Alkohol auszuwaschen, dann sämmtliche alkoholische Flüssigkeiten bis zur Trockne zu verdunsten und den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel zu verkohlen. Die kohlige Masse wird hierauf mit wenigem destillirten Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt, ein kleiner Theil des Filtrats mit Schwefelsäure übersättigt, mit etwas von einer heißbereiteten Stärkeauflösung vermischt und endlich zu der Mischung Chlorwasser unter stetem Umrühren tropfenweise zugesetzt. Bei Anwesenheit von Jod wird beim Zusatz des Chlorwassers zu irgend einem Zeitpunkt eine blaue, violette oder röthliche Färbung entstehen, je nach der Menge des vorhandenen Jods.

Kali. (2. B. S. 3.)

Der Liquor Kali caustic. wird beim Abrauchen in eisernen Gefäßen gewöhlich da, wo er zugleich mit Eisen und Luft in Berührung steht, in Folge der Reaktion des gebildeten kohlens. Kalis auf das Eisen braun gefärbt. Dieser doppelten Verunreinigung kann durch Zusatz von etwas Kalkhydrat vorgebeugt werden. Den Kalk entfernt man dann durch Absetzenlassen in einem verschlossenen Gefäße, Decantiren und Filtriren (B. R. VII. 226).

Von Kieselerde freies Kali wird nach Artus (Journ. f. prakt. Ch. XV. S. 124) erhalten, wenn man das zu seiner Darstellung dienende kohlensaure Kali (Pottasche) mit seinem gleichen Gewichte kalten Wassers übergießt, 36 Stunden stehen läßt, dann die Flüssigkeit abgießt, auf jedes Pfund Pottasche 6—8 Loth frisch geglühte Holzkohle zusetzt, umrührt, 24 Stunden stehen läßt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Die Kohle scheidet alle Kieselerde aus dem kohlensauren Kali ab.

Heller (Br. Arch. d. Pharm.) fand in den Produkten, die bei der Kaliumbereitung zugleich mit übergehen (s. 2. B. S. 13 u. 16) und der Luft länger ausgesetzt bleiben, eine neue Säure, welche er mit dem Namen Rhodizonsäure bezeichnete. Dampft man die freiwillig entfärbte Lösung des Kohlenoxydkaliums ab, so wird kohlensaures Kali erhalten, was aber nicht geschieht, wenn man die noch rothgelbe Lösung verdampft, wo durch Reagentien andere Reaktionen hervorgerufen werden. Aus dem schwarzen Kohlenstoffkalium nimmt mit Schwefelsäure gesäuerter absoluter Alkohol nichts besonders auf; behandelt man das rothgewordene Kohlenkalium aber ebenso, so findet man darin eine eigenthümliche Säure, die mit Kali eine schön blutrothe Verbindung bildet, die in Alkohol unlöslich ist und durch Glühen kohlensaures Kali hinterläßt. Aus der Kaliverbindung läßt sich die neue Säure darstellen, wenn man das rhodizonsaure Kali in absolutem Alkohol, worinnen es nicht löslich ist, vertheilt und mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure vorsichtig hinzusetzt. Ein Überschuß von Schwefelsäure läßt sich durch etwas Barytwasser entfernen. Durch Verdampfen der alkoholischen Auflösung erhält man die Säure in farblosen, durchsichtigen, nadelförmigen, zuweilen auch in körnigten Krystallen, die säuerlich, etwas zusammenziehend schmecken, Lakmus röthen und mit Wasser und Alkohol farblose Auflösungen geben. Durch concentrirte Säuren wird sie zersetzt, in einer die Siedhitze des Wassers übersteigenden Wärme wird sie grauschwarz, und die Zersetzungsprodukte verflüchtigen sich ohne Rückstand. In ihrer Auflösung bringen Alkalien blutrothe, Bleisalze granatbraune Niederschläge hervor. Die Rhodizonsäure scheint aus einer gleichen Anzahl Atome Kohlenstoff und Sauerstoff zu bestehen.

Dr. Polya hat ein neues Präparat, welches er mit dem Namen Anthrakokali bezeichnet, als Heilmittel gegen die Flechten in den Arzneischatz eingeführt, welches nach seiner Vorschrift (s. B. Rep. XI. S. 367) auf die Weise dargestellt wird, daß man zuerst eine ätzende Kalilauge anfertigt und diese so weit abdampft, bis sie zu schäumen aufhört und gleich einem Öl mit ebener Oberfläche fließt. 7 Unzen des so bereiten Kalihydrats im schmelzenden Zustande vermenge man mit 5 Unzen alkoholisirtem Steinkohlenpulver und rühre das Ganze einige Zeit lang wohl untereinander. Nachdem das Gefäß vom Feuer genommen ist, reibt man das Präparat mit einem erwärmten Pistill, bis es erkaltet und in ein gleichmäßiges schwarzes Pulver verwan-

delt ist, welches man sogleich in gewärmte Glasfläschchen von einer Unze füllt und an einem trocknen Orte zum Gebrauch aufbewahrt. Ausser diesem einfachen Anthrokakali verordnet Polya auch ein geschwefeltes Anthrakolali, welches nach der obigen Methode dadurch bereitet wird, daß man 5 Unzen alkoholisirter Steinkohle zuerst mit 1 Unze gewaschener Schwefelblumen vermengt und dann erst in 7 Unzen schmelzenden Kalihydrats auflöst. Beide Präparate stellen ein schwarzes, sehr zartes, abfärbendes, alkalisch reagirendes Pulver dar; sie besitzen einen alkalisch scharfen Geschmack und erregen auf der Zunge eine Empfindung von Brennen; der Geruch ist unbedeutend rußähnlich; sie ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, ohne zu zerfließen. Im Wasser ist das Pulver beinahe vollständig auflöslich, und die Solution besitzt eine schwarzbraune Farbe; die Auflösung des geschwefelten Anthrakolalis zeichnet sich durch eine grünliche, schwarzbraune Farbe aus. Durch starke Säuren wird die Solution zersetzt und die Kohle in schwarzen Flocken präcipitirt. In Alkohol ist das Anthrakokali nur wenig löslich.

Bei der Darstellung des Anthrakokalis ist es ein Haupterforderniß, eine in Kali lösliche Steinkohlenart auszuwählen; sonst erhält man kein brauchbares Präparat. Polya bedient sich der Steinkohle von Fünfkirchen im Baranger Comitat. Buchner vermuthet, daß dies eine Braunkohle ist; denn die eigentlichen Schwarzkohlen, welche das beste Leuchtgas liefern, sind in Kali unauflöslich, während die Braunkohlen darin auflöslich sind. Nach Kaiser lassen sich die verschiedenen Schwarz- und Braunkohlen eintheilen: a) in solche, welche in Kalilauge unauflöslich sind, wohin die Schwarzkohlen im engeren Sinn gehören; und b) in solche, welche in Kali, wo nicht ganz, doch größtentheils auflöslich sind, welche er zu den Braunkohlenarten zählt. Die Kohle von Fünfkirchen ist demnach keine Schwarzkohle im engeren Sinn, da sie sich im schmelzenden Kalihydrat auflöst. Buchner bediente sich zur Darstellung des Anthrakokalis einer Braunkohle aus der Münchner Gegend und erhielt damit ein Präparat, das mit der von Polya gegebenen Beschreibung vollkommen übereinstimmte und sich in Wasser auflöste. Buchner ist übrigens der Meinung, daß, wenn man sich zur Darstellung des Anthrakokalis Glanzruß (Fuligo splendens) statt Braunkohle bedient, ein eben so wirksames Präparat enthalten werden würde.

Kali sulphurat. (2. B. S. 17). Herberger (Jahrb. d. pr. Ph. III. IV. S. 275) hat durch Versuche bewiesen, daß sich beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von Schwefel und basisch kohlensaurem Kali, wenn man die Entzündung des Gemisches sorgfältig verhütet, überhaupt keine stärkere Hitze anwendet, als zur Bildung des Schwefelkaliums erforderlich ist, ebenso wie beim Kochen von Kali, Schwefel und Wasser, neben Schwefelkalium kein schwefelsaures, sondern unterschwefligsaures (und schwefligsaures) Kali bildet. Bei Anwendung von größerer Hitze, als zur Bildung des Schwefelkaliums erforderlich ist, vorzüglich aber, wenn sich das Gemisch entzündet, zersetzen sich unterschwefligsaures und schwefligsaures Kali in schwefelsaure Salze, so daß man in unvorsichtig bereiteter Kalischwefelleber, selbst wenn durch Anwen-

dung von reinen Stoffen eine zufällige Verunreinigung durch schwefelsaures Kali vermieden worden wäre, stets mehr oder weniger von letzterer Verbindung auffinden wird. Es ist daher das schwefelsaure Kali kein wesentlicher Bestandtheil der officinellen Schwefelleber; dagegen aber ist ein wechselndes Verhältniß der vorhandenen Mengen des unterschwefligsauren und schwefligsauren Kalis selbst bei der größten Vorsicht nicht zu vermeiden.

Lac (2. B. S. 27). Das Emulsin (S. 42) wird nach Thomson auf die Weise dargestellt, daß man süße Mandeln unter allmählichem Zusatz von etwas Wasser in einem Mörser zu einer milchigen Flüssigkeit zerreibt und diese dann mit dem 4fachen Volum Äther tüchtig durcheinander schüttelt, um eine innige Mischung zu erhalten. Auf dem Boden des gut verschlossenen Gefäßes lagert sich nach und nach eine klare Flüssigkeit ab, welche nach 3 Wochen mittelst eines Hebers abgelassen und filtrirt wird. Zu der einen Hälfte der klaren Auflösung gießt man eine reichliche Quantität Alkohol, welcher eine bedeutende Abscheidung von Emulsin in weißen Flocken bewirkt. Aus der andern Hälfte läßt sich das Emulsin durch Erhitzen bis zum Siedpunkt abscheiden, wo es sich als flüssiges Coagulum absetzt. Thomson wusch das mittelst Alkohol gefällte Emulsin mit derselben Flüssigkeit aus und trocknete es über Schwefelsäure im luftleeren Raum. Es bildete in diesem Zustande ein weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, löslich in Wasser und Äther. Es besteht in 100,000 Theilen aus 49,025 Kohlenstoff, 18,910 Stickstoff, 7,788 Wasserstoff, 24,277 Sauerstoff. Charakteristisch ist das Verhalten des Emulsins gegen Baryt in der Siedhitze, wo bei 6stündigem Kochen sich fortdauernd Ammoniak entbindet. Leitet man hierauf durch die Auflösung einen Strom von Kohlensäure, filtrirt und verdampft die klare Auflösung zur Trockne, so erhält man ein Salz von ausgezeichnet bitterem Geschmack. Thomson erklärt daher das Emulsin für ein Amid und das durch die Einwirkung des Baryts gebildete Salz für eine Verbindung des letztern mit einer Säure, welche er Emulsinsäure nennt.

Nach Robiquet (Arch. 15. S. 88) sind in der Mandelmilch folgende Stoffe enthalten: 1.) Eine Art Eiweißstoff, der durch Hitze ein matt weißes Coagulum gibt. 2.) Eine opalisirende Materie, die nicht krystallisirt, deren concentr. Auflösung aber beim Erkalten zu Gelee gesteht. 3.) Eine Materie, die weder coagulirt, noch beim Erkalten dicklich wird, und einer Krystallisation fähig scheint. Dieses letzte Produkt nennt Robiquet Synaptas; es ist diejenige Substanz, welche auf das Amygdalin wirkt und unter Einfluß von Feuchtigkeit das ätherische Bittermandelöl damit hervorbringt. Robiquet stellt das Synaptas auf folgende Weise dar: Die Kleie von Öl befreiter süßer Mandeln wird mit ihrem doppelten Gewicht Wasser macerirt und nach 2 Stunden einem allmählich vermehrten Druck unterworfen, filtrirt, die albuminöse Materie durch Essigsäure gefällt, aufs neue filtrirt, das Gummi durch essigs. Blei abgeschieden und nach neuer Filtration

aus der Flüssigkeit der Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Überschuß von Schwefelwasserstoff wird mit der Luftpumpe weggenommen, das Schwefelblei durch Filtriren entfernt, und endlich das Synaptas durch einen hinreichenden Zusatz von Alkohol gefällt, gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und in der Leere getrocknet. Der Gehalt an Zucker, welcher krystallisirbar ist, bleibt in Auflösung. Das Synaptas ist gelblichweiß, brüchig, bald glänzend wie Firniß, bald matt und schwammig; leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wässerige Auflösung coagulirt bei ohngefähr 60° C., wird aber weder durch Säuren, noch durch essigs. Bleioxyd gefällt. Sie hat nicht die Eigenschaft, wie das Diastas, die Bildung des Kleisters zu verhindern, wenn Stärkmehl mit Wasser bis 60° C. erhitzt wird. Sie reagirt sehr stark auf das Amygdalin, selbst bei 80° C.. Die Auflösung wird an der Luft zersetzt, trübt sich mit jedem Tage mehr und nimmt einen stinkenden Geruch an; nach einiger Zeit lagert sich ein weißer, flockiger, sehr reichlicher Niederschlag ab. Durch Einwirkung der Wärme gibt das Synaptas ein brenzliches Öl und ein saures Produkt, das wenig Ammoniak enthält. Ein Tropfen Jodtinktur, einer Auflösung von Synaptas zugesetzt, bewirkt sogleich eine intensiv rothe Färbung desselben ohne Niederschlag. Das Synaptas ist wohl von dem Emulsin, wie es nach obiger Vorschrift erhalten wird, nicht wesentlich verschieden.

Magnesia (2. B. S. 44). Die von mehreren Chemikern getheilte Ansicht, daß die Bittererde in mehreren Verhältnissen sich mit Wasser verbinden könne, fand Rees durch Versuche nicht bestätigt. Er stellte das Hydrat dar durch Digeriren frisch calcinirter Bittererde mit kaltem Wasser und Trocknen in einem Wasserbade. Die Bittererde nimmt nicht mehr Wasser auf, wenn man sie auch 24 Tage lang in einem verschlossenen Gefäße mit dem Wasser stehen läßt. Die Verbindung entsteht eben so schnell, wenn man die Magnesia nur befeuchtet und unmittelbar über dem Wasserbade trocknet. Wenn man kochendes Wasser statt des kalten nimmt, wird ebenfalls kein anderes Resultat erhalten. Die Verhältnisse der Analyse ergeben, daß in dem Hydrat 1 At. Bittererde mit 1 At. Wasser verbunden ist. Der Niederschlag, welchen man durch Zusatz von Ammoniak zu einer Auflösung von Bittersalz erhält, hat dieselbe Zusammensetzung, welche auch das natürliche Hydrat aus Amerika zeigt.

Nachtrag zur kohlensauren Bittererde. (2. B. S. 101.)

Die Bereitung der kohlensauren Bittererde ist besonders lohnend für jene Gegenden, wo die wohlfeile Erzeugung der Schwefelsäure und das Vorkommen des Magnesits die Fabrikation des Bittersalzes gestattet. Zur Erzeugung dieses Produkts im Großen hat Werner (Journ. f. pr. Ch. 15. S. 434) eine Anleitung gegeben. Um nun aus dem so erzeugten Bittersalz sowohl leichte als auch schwere officinelle kohlensaure Bittererde darzustellen,

befolge man folgendes Verfahren, das sich auf Zerlegung des Bittersalzes zuerst mit kohlensaurem Natrum, dann mit kohlensaurem Kali gründet. In einen Kessel von Kupfer wird so viel einer filtrirten und verdünnten Bittersalzlauge eingetragen, daß das Verhältniß des Bittersalzes sich wie 1 zu 15 Wasser verhält und selbiger etwas über den dritten Theil angefüllt wird. In einem zweiten daneben befindlichen Kessel von Eisen wird krystallisirtes kohlensaures Natrum, zu gleichen Theilen des Bittersalzes gerechnet, ebenfalls in der 15fachen Menge Wasser aufgelöst. So wie beide Flüssigkeiten sieden, wird die Natrumlauge mittelst eines Hahns oder einer Schöpfkelle in fortwährendem schwachen Strom in die Bittersalzlauge eingetragen, letztere immerwährend umgerührt. Unter heftigem Brausen der entwickelten Kohlensäure scheidet sich die Bittererde in leichten Flocken aus; man kocht noch ¼ Stunde lang, füllt dann das Ganze in ein Decantirbütte, es nach einigen Stunden der Ruhe überlassend. Die vom Niederschlag klar abgegossene Flüssigkeit, die man in Spitzbeuteln abtropfen läßt, erhitzt man dann neuerdings zum Kochen und zerlegt jetzt vollends mit kohlensaurem Kali in geringem Überschuß, wo dann dieser zweite Niederschlag in einer besondern Decantirbütte von der Lauge getrennt, diese auf Glaubersalz und schwefelsaures Kali verwendet wird. — Beide Niederschläge werden für sich vollkommen ausgewaschen, in den Spitzbeuteln abtropfen gelassen und dann auf Horden, welche 6′ lang, 3′ breit und mit starker gebleichter Leinwand straff überspannt sind, 3—4 Finger hoch ausgebreitet und in mäßiger Wärme, die 30° R. nicht übersteigen darf, getrocknet. Die Meinung, daß der Niederschlag recht locker ausfalle, wenn er auf porösem Stein getrocknet werde, ist unrichtig, denn es wird dadurch gerade das Gegentheil bewirkt, indem die Kraft, mit der die poröse Masse das Wasser anzieht, wirkt verhältnißmäßig gleich der einer Presse, und die Theilchen treten näher aneinander. Sind die Niederschläge auf den Horden ziemlich trocken, so werden sie in kleinere Stücke der bekannten Form geschnitten und vollends ausgetrocknet.

Malthum (2. B. S. 48). Fuchs hat eine neue Methode das Bier auf seine wesentlichen Bestandtheile zu untersuchen im 9. B. des Journ. f. pr. Ch. S. 401 bekannt gemacht, die wesentlich in Folgendem besteht: Von einer gegebenen Menge, z. B. 1000 Gr. Bieres wird durch Kochen aller Alkohol ausgetrieben. In dem hierauf wieder gewogenen Bier wird so viel Kochsalz aufgelöst, als es aufnimmt. Rechnet man vom ganzen Quantum des eingekochten Biers so viel Wasser ab, als das Kochsalz (der Berechnung nach) zur Auflösung bedarf, so ergibt sich als Rest das Extract; denn die extracthaltige Flüssigkeit nimmt so viel Salz auf, als wenn kein Extract in derselben enthalten wäre. Ferner löst man in einer (nicht eingekochten) Portion Bier so viel Kochsalz auf, als dasselbe aufnimmt. Die Gewichtsabnahme von der Summe des Gewichts des Biers und des Salzes bestimmt die entwichene Kohlensäure. Aus dem zur Auflösung verbrauchten Wasser wird durch Subtraktion seines Gewichts von der ganzen Biermenge das gemeinschaftliche Gewicht des Alkohols und des Extracts berechnet; wird hievon

wieder das oben in Erfahrnung gebrachte Gewicht des Extracts abgezogen, so erfährt man die Quantität des Alkohols, der jedoch im Verhältniß des vorhandenen Wassers mit solchem vermischt ist. Hiezu berechnete der Verfasser eine besondere Tabelle. In Betreff der Auflöslichkeit des Kochsalzes in Wasser fand Fuchs dieselbe durch neue Versuche bei 0° bis 30 R. = 36 in 100 Th. Wasser. — Als gut anerkanntes Münchner Bier bestund nach Fuchs's Analyse aus 90,7 Wasser, Extract (Malzzucker, Malzgummi, Hopfenbitter) 6,0, Alkohol 3,2, Kohlensäure 0,1 (s. Dingl. polytechn. J. 2. Nov. Heft 1836. S. 309). Auch Dr. Joss (d. prakt. Anleitung zur Untersuchung der Biere Wien 1838) hat nach der Fuchs'schen halimetrischen Probe einen Leitfaden bearbeitet, der in einer populären Sprache abgefaßt ist (siehe auch über Bieruntersuchung von Herberger im Jahrbuch f. prakt. Pharmacie 3. u. 4. Lieferung 1838. S. 34).

Manganum (2. B. S. 52). Jahn befolgte zur Darstellung des reinen schwefelsauren Manganoxyduls folgendes Verfahren (s. Ann. d. Ph. 28. S. 101): Er behandelte gepulverten krystallisirten Braunstein kalt mit Salpetersäure und kochte das mit Wasser abgewaschne Pulver mit Vitriolöl zur Trockne ein. Der Rückstand wurde im Wasser aufgeweicht, aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann abgedampft und der Rückstand ½ Stunde lang heftig geglüht. Da die wässerige Auflösung desselben immer noch Eisen enthält, wurde sie 14 Tage lang mit frisch gefälltem kohlens. Manganoxydul unter Erhitzung digerirt, aber ohne daß das Eisen vollständig dadurch entfernt werden konnte. Man mischte nun die Flüssigkeit mit Galläpfeldecoct und erhitzte mit Eiweiß; aber erst zweimalige Behandlung auf diese Weise lieferte eine Flüssigkeit, welche von Galläpfeldecoct weißlich, von Kaliumeisencyanür weiß und von Schwefelwasserstoffammoniak röthlichgelb gefärbt wurde. — Die so weit gereinigte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals scharf geglüht. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb wieder etwas Eisenoxyd, aber auch Manganoxyd zurück. Die blaßrosenrothe Lösung gab beim Abdunsten eine Satzkruste von kleinen, spießigen Krystallen, welche sich beim Erkalten mit Zurücklassung von etwas Gyps fast ganz wieder auflöste. In den wieder zur Syrupsdicke eingeengten Flüssigkeiten bildeten sich erst nach mehrere Wochen langem Stehen an einem kalten Orte große blaßviolette Krystalle. Aus der Mutterlauge erhielt man nach weiterer Verdampfung erst dann Krystalle, als man sie längere Zeit in eine mäßig geheizte Stube stellte.

Aus der Auflösung dieses schwefelsauren Manganoxyduls fällte Schwefelwasserstoffammoniak hellfleischrothes, beim Auswaschen mit Wasser lichtolivengrün, beim Trocknen an der Luft dunkelkastanienbraun, endlich graubraun werdendes Schwefelmangan. Beim Erhitzen änderte es, unter Abgabe von Schwefel und Wasser, seine Farbe in Grün um.

Mucilagines (2. B. S. 61). Durch Behandlung des Gummis, Pflanzenschleims, Milchzucker und der Gallerte mit Salpetersäure bildet sich

eine eigenthümliche Säure, die Schleimsäure (S. 63. S. 531); jedoch entstehen nebenbei noch Kleesäure und Zuckersäure. Die Schleimsäure wird erhalten, wenn man Gummi oder Milchzucker in einer Retorte mit 6 Th. verdünnter Salpetersäure so lange erhitzt, bis die Salpetersäure überdestillirt ist. Beim Erkalten des Rückstandes fällt die Schleimsäure als weißes Pulver nieder, welches auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Die aus Gummi dargestellte Säure soll nach Laugier (Gilbert's Ann. 42. S. 228) schleimsauren und kleesauren Kalk enthalten; durch mehrmaliges Digeriren mit sehr verdünnter Salpetersäure kann der kleesaure Kalk entzogen werden. — Die Schleimsäure erscheint als ein sandiges, weißes Pulver, welches Lakmus röthet und einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt. Sie bedarf zu ihrer Auflösung 60—80 Theile kochendes Wasser, und beim Erkalten schlägt sich ¼ wieder aus der Lösung nieder. Mit den Basen gibt sie meistens unlösliche Salze, nur die alkalischen Salze derselben sind in Wasser löslich. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Schleimsäure in Brenzschleimsäure, Kohlensäure und Wasser. Sie besteht im wasserfreien Zustande aus 6 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserst. und 7 At. Sauerst.

Naphtha (2. B. S. 69). Die von Böttger entdeckte Essigäthersäure, die auf ähnliche Weise, wie die Seite 831 erwähnte Schwefeläthersäure dargestellt wird, besitzt ein spec. Gewicht von 0,992, ist wasserhell, riecht nicht unangenehm und durchaus nicht so penetrant, wie die Schwefel- und Salpeteräthersäure, ihr Geruch erinnert stark an Essignaphtha, sie röthet das Lakmuspapier, bleibt beim Kochen mit einem gleichen Volum Vitriolöl vollkommen wasserhell, bewirkt in der Hitze keine Ausscheidung von Gold aus einer Goldsolution und verhält sich indifferent gegen Kalkwasser und Bleizuckerlösung. Durch Silberauflösung entsteht in der Säure augenblicklich eine starke weiße Trübung und nach einiger Zeit ein graulichweißer, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Die Salpeteräthersäure, auf ebendieselbe Weise erhalten, wie die Essigäthersäure, erscheint wasserhell, riecht ähnlich der Schwefeläthersäure, erinnert jedoch noch an den Geruch von Salpeteräther. Mit Vitriolöl erhitzt, nimmt sie eine blaßgelbliche Farbe an und mit Goldauflösung gekocht, wird alles Gold metallisch ausgeschieden, ebenso wird beim Kochen derselben mit Silbersolution das Silber metallisch gefällt. Obwohl die Salpeteräthersäure stark sauer reagirt, so bewirkt doch ein Zusatz von kohlensaurem, ja selbst von doppelt-kohlensaurem Natrum nicht das mindeste Aufbrausen, welches dagegen beim Vermischen der Schwefeläthersäure mit dem kohlens. Natrum heftig stattfindet.

Olea et Pinguedines (2. B. S. 105). Pelouze und Boudet (Repert. 15. S. 252) haben gefunden, daß es 2 wesentlich verschiedene Arten von Elain (s. 2. B. S. 14) gibt, von denen die eine in den nicht trocknenden Ölen, den süßen Mandeln, Oliven, Haselnüssen, im Menschenfett,

Schweinfett u. s. w., die andere in den trocknenden Ölen des Leins, der welschen Nüsse, des Mohns, des Hanfs, in dem flüssigen Öle der Cacaobutter u. s. f. enthalten ist. In den Ölen enthalten beide Arten von Elain stets ein und dasselbe Margarin (oder Stearin) aufgelöst, denn sie bekamen daraus immer eine bei 60° schmelzbare Margarinsäure. Im Elain des Menschenfetts findet sich noch Margarin, in dem des Schweinfetts aber Stearin. — Beide Arten von Elain unterscheiden sich von einander durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in mehreren Auflösungsmitteln; ferner: das eine trocknet aus, das andere nicht; das eine bleibt bei Behandlung mit salpetriger Säure in jedem Verhältnisse flüssig, während sich das andere dadurch in Elaidin (s. 2. B. S. 130) verwandelt; endlich das erstere enthält, wessen Ursprungs es auch sey, stets eine geringere Menge Wasserstoff als das zweite. Ausserdem haben die aus beiden bereiteten Ölsäuren auch eine verschiedene Zusammensetzung, und die salpetrige Säure bildet mit der einen Elaidinsäure, mit der andern aber nicht. Jedoch läßt sich das Elain von den letzten Spuren Margarin nicht gänzlich befreien, das Margarin aus dem Palmöl konnte dagegen von Elain befreit dargestellt werden. Das Palmöl, welches im frischen Zustande einen gewürzhaften Geruch, eine gelbröthliche Farbe, butterartige Consistenz besitzt und bei 27° schmilzt, wurde zur Trennung seines flüssigen Antheils unter die Presse gebracht. Die erhaltene feste Masse gab an kochenden Alkohol etwa ⅓ ihres Gewichts einer sauren, in verdünnter Kalilauge löslichen Substanz ab, die aus Margarinsäure und Elainsäure bestand. Der ungelöste Antheil des Palmöls zeigte, nachdem er durch wiederholte Behandlung mit Äther und Pressen von dem noch dabei befindlichen Elain befreit war, alle Eigenschaften des Margarins und wurde durch Ätzlauge ausschließlich in Margarinsäure und in Glycerin verwandelt. Die Existenz der Margarinsäure und Elainsäure im freien Zustande im frischen Palmöl, von dem sie ⅓ seines Gewichts ausmachen, ist eine beachtenswerthe Thatsache, so wie, daß das Palmöl, in dem Grade, als es älter wurde, einen höhern Schmelzpunkt annahm und darin die Fettsäuren vermehrt gefunden wurden. Durch Behandeln des frischen Palmöls mit Wasser, Filtriren und Abrauchen der Flüssigkeit stellten Pelouze und Boudet auch freies Glycerin daraus dar. Im ältern Öl fand es sich vermindert und mit Talgsäure verbunden. Diese freiwillige Verseifung des Palmöls scheint durch ein eigenthümliches, darin enthaltenes Ferment veranlaßt zu werden, welches gegen die fetten Körper die Rolle übernimmt, die die Bierhefe gegen den Zucker, das Emulsin gegen das Amygdalin spielt. Schon früher fand auch Guibourt in dem Waschwasser der Galam-Butter eine flüssige, zuckerartige Substanz, die wohl ebenfalls nur aus Glycerin bestand. — Der feste Theil des Menschenfettes und der Muscatbutter ist von derselben Beschaffenheit, wie das Margarin des Palmöls; der des Kokosnußöls ist aber merkwürdigerweise dem Elaidin vollkommen gleich und wird in einigen Gegenden Afrikas zur Bereitung von Lichtern angewendet. — Daß übrigens die festen Antheile verschiedener fixen Öle, nachdem sie durch Pressen ꝛc. von den sie begleitenden flüssigen befreit

sind, sehr ungleiche Schmelzpunkte haben, ist schon früher beobachtet worden, obwohl dieser Umstand um so schwieriger zu erklären war, da doch alle diese Stoffe, wessen Ursprungs sie auch seyn mögen, durch den Verseifungsproceß in Glycerin, Stearinsäure und Margarinsäure verwandelt werden. Nach Pelouze und Boudet scheint diese Ungleichheit der Schmelzpunkte davon abzuhängen, daß zwischen dem Stearin und Margarin und dem Elain wirkliche Verbindungen in bestimmten Verhältnissen stattfinden, welche bei stets unveränderlichen, allein nothwendigerweise verschiedenen Temperaturen schmelzen. So besteht die Cacaobutter (2. B. S. 137) fast gänzlich aus einer krystallisirbaren, bei 29° schmelzbaren Substanz, in der das Stearin mit dem Elain vereinigt ist, denn durch Verseifung wandelt sie sich in Stearin- und Elainsäure um. Die aus dem Olivenöl erhaltene feste Substanz schmilzt bei 20° und muß als aus Elain und Margarin gebildet betrachtet werden.

Das Elaidin wird, wie im 2. B. S. 130 gesagt worden ist, aus den nicht trocknenden Ölen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Elain und Margarin derselben gebildet, und es wird ferner die durch Verseifung aus diesen Ölen entstandene Elainsäure und Margarinsäure durch dasselbe Agens in Elaidinsäure verwandelt. Unterwirft man aber jeden der nähern Bestandtheile oder jede der in den fetten Körpern angezeigten bestimmten Verbindungen abgesondert der Einwirkung der salpetrigen Säure, so stimmt das Resultat dieser Versuche nicht immer mit den Voraussetzungen überein. Das reine oder, wie z. B. in der Cacaobutter, mit Elain verbundene Stearin erleidet durch salpetrige Säure keine Veränderung; desgleichen wird auch die Stearinsäure, das Verhältniß der salpetigen Säure und die angewandte Temperatur sey welche sie wolle, nicht verändert. Aber während das mit Elain verbundene und im Olivenöl aufgelöste Margarin, und die in der Elainsäure aufgelöste Margarinsäure (das saure Produkt der Verseifung des Olivenöls) sich leicht in Elaidin und Elaidinsäure verwandeln, so zeigen dasselbe Margarin und dieselbe Margarinsäure im reinen Zustande sich gegen salpetrige Säure ganz indifferent, denn nach einer solchen, selbst in der Wärme bewirkten Behandlung besitzen sie noch alle ihre früheren Eigenschaften. Die Verbindung des Elains mit dem Margarin, welche aus dem Olivenöl dargestellt wird, verhält sich bei Gegenwart von salpetriger Säure dergestalt, daß das Elain zu Elaidin wird, während das Margarin unverändert bleibt, so, daß das Produkt einen zwischen dem des Elaidins und des Margarins liegenden Schmelzpunkt besitzt, und die durch Verseifung daraus erhaltene Fettsäure mittelst Alkohol leicht in bei 60° schmelzbare Margarinsäure, welche zuerst herauskrystallisirt, und in bei 45° schmelzbare Elaidinsäure, die man in der Mutterlauge findet, getrennt werden kann. Dahingegen werden in allen Fällen das Elain und die Elainsäure der nicht trocknenden Öle, des Menschenfetts, des Schweinefetts in Elaidin und in Elaidinsäure verwandelt. — Behandelt man auf der andern Seite reines Elaidin, gleichviel ob von einem solidificirten Öl, oder direct aus Cacaobutter gewonnen, mit einem bedeutenden Überschuß von

salpetriger Säure, so wird es schnell flüssig und stellt eine neue Modification dar, welche auf einmal das Glycerin und die Elaidinsäure ganz verändert, woraus man sie gebildet annehmen muß, enthält. Die Elaidinsäure ist durch eine neue, weit höher oxydirte Säure ersetzt, die man nicht mehr mit dem Glycerin verbunden findet, denn dieses hat sich zersetzt, sondern mit Ammoniak oder seinen Elementen. Das Ammoniak befindet sich in der neuen Verbindung nicht in derselben Form, wie in den Ammoniaksalzen, es wird nicht durch Säuren daraus abgeschieden und entwickelt sich nur langsam durch mehrere Alkalien. In diesem neuen neutralen Fettkörper scheint das Ammoniak dieselbe Rolle zu spielen, wie das Glycerin bei dem Margarin und dem Stearin.

Brandes (Arch. d. Pharm.) hat das talgartige Öl der Cocosnuß — welches, wie oben angeführt, Elaidin enthalten soll, — ebenfalls näher untersucht und das Cocosnußstearin — welches den flüssigen Antheil 8—10 Mal überwiegt — Cocin, so wie das Verseifungsprodukt desselben Cocinsäure genannt. Letztere kommt auch schon gebildet in der Schale der Cocosnuß vor. Übrigens sind Brandes Untersuchungen nicht geeignet, die Annahme von Elaidin im Cocostalg zu unterstützen, man müßte dann das Cocin für ein Gemenge oder eine Verbindung des Elaidins mit andern Stoffen erklären.

Oleum laurinum (2. B. S. 236). In Griechenland findet sich dieses Öl während der Sommermonate fortwährend im flüssigen Zustande, und nur zur Zeit, wenn es kühler wird, beginnt sich das Stearin in Wärzchen auszuscheiden. Landerer erhielt aus 10 Pfund Lorbeeröls, das lange Zeit ruhig gestanden hatte, ein krystallinisches Fett in weißen, ansehnlichen, prismatischen Formen. Sie hatten den Geschmack und Geruch der Lorbeeren.

Oleum Cacao (2. B. S. 137). Boussingault beobachtete, daß die aus den frischen Kernen gezogene Cacaobutter eine Portion Eiweiß enthält, so daß sie durch Reiben mit Wasser in eine Emulsion verwandelt werden kann, die in der Wärme coagulirt. Die Elementarbestandtheile der Cacaobutter sind 76,6 Kohlenstoff, 11,9 Wasserst. und 11,5 Sauerstoff.

Oleum Jecoris Aselli (2. B. S. 140). Nach Brandes (Arch. 13. S. 156) kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß der Leberthran eine Jodverbindung enthält, jedoch in so geringer Menge, daß sie nur einer Spur gleich zu achten ist. Übrigens fand Marder einen großen Gehalt an Chlorcalcium zugleich mit schwefelsaurem Kali im Leberthran; auch steht darin bei den übrigen Bestandtheilen das Glycerin mit den Fettsäuren in sehr abweichenden Verhältnissen. Den Jodgehalt des Leberthrans verneint jedoch Gmelin (Ann. d. Ph. 29. S. 218) aufs Neue und wirft die Frage auf, ob das von Andern gefundene Jod nicht in dem etwa angewandten Natrum enthalten gewesen sey, oder ob manche Arten von Leberthran wirklich Jod enthalten.

Olea cocta (2. B. S. 149). Musculus (Jahrb. f. prakt. Pharmac. 1838. S. 195) schlägt vor, die gekochten Öle in haltbarerer und wirk-

samerer Art dadurch zu gewinnen, daß man die getrocknete und gepulverte Pflanze erst mit Alkohol anfeuchtet, um die ätherischen, wachsartigen und alkaloidischen Theile zur Auflösung zu disponiren, und dann mit kaltem Öl nach der Verdrängungsmethode auszieht. — Zum Ol. Hyoscyam. coct. werden 4 Unzen gröblich gestoßenes Bilsenkraut mit 3 Unzen Alkohol von 33 Cart. angefeuchtet und in einem bedeckten Gefäß einige Stunden stehen gelassen, darauf ohne Druck in einen unten mit etwas Baumwolle verstopften, nicht bauchigen Glastrichter gebracht und nach und nach mit 32 Unzen Olivenöl übergossen. Tropft kein Öl mehr durch, so wird das Erhaltene gewogen und noch so viel Olivenöl, als im Kraut zurückgeblieben ist, aufgegossen. Die erhaltenen 2 Pf. Öl werden aufbewahrt. Nun bedeckt man den Trichterinhalt mit einer ½″ hohen Sandschicht und verdrängt das Öl durch Wasser. Zuletzt geht auch etwas Wasser mit durch, welches sich aber bald zu Boden setzt und durch den Scheidetrichter getrennt wird. Die so erhaltene Ölportion wird für die nächste Operation aufbewahrt. Um die Öle zu jeder Jahreszeit gleich kräftig darstellen zu können, trocknet man die Pflanzen, pulvert sie gröblich und hebt sie im Dunkeln in wohl verschlossenen Flaschen auf. Das auf diese Weise dargestellte Produkt enthält etwas Alkohol, der sich nur durch Erwärmung vollständig entfernen läßt. Dieser Umstand kann indessen dadurch beseitigt werden, daß man den Imprägnationsalkohol vor der Verdrängung mit warmem Öl verdampfen läßt.

Über die Verbindung des Schwefels mit fetten Ölen hat Reimsch (Journ. f. pr. Ch. XIII. S. 136) eine Arbeit geliefert, die im Thatsächlichen mit den Untersuchungen von Radig, Harff und Ulex (s. 2. B. S. 151) zusammenstimmt, doch mehr ins Speciellere eingeht. — Ein Gemeng aus 1 Th. Schwefelblumen und 3 Theilen Leinöl wirkt erst bei 230° C. aufeinander; es entsteht Aufschäumen und Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff. Die Masse, wohl um das 8fache vermehrt, ist nach dem Erkalten schwarz, zähe und klebrig, und gibt, destillirt, zuerst ein gelbes Öl und wenig Wasser, später bei starker Hitze ein dickes, rothes Öl, aus welchem letztern sich beim Erkalten kleine Krystalle absetzen. Bei nochmaliger Destillation der Flüssigkeit geht zuerst ein dünnes, bei — 10° flüssig bleibendes, fast ungefärbtes Öl, später bei stärkerer Hitze ein dunkleres, bei — 2° erstarrendes Öl über, in der Retorte eine dunkle, theerartige Masse zurücklassend. Beide Öle reagiren sauer; sie scheinen Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Ölsäure und Fettnaphtha zu seyn. — Kocht man 2 Theile Schwefel mit 3 Th. Leinöl, bis die Verbindung geschehen ist, und destillirt, so geht zuerst etwas gelber Dampf über, dann aber ein entzündliches, farbloses, stechend riechendes und mit blauer Farbe brennendes Gas, welches eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Pyrofettnaphtha zu seyn scheint. Die nach der Destillation zurückbleibende Kohle ist leicht, glänzend, verbrennt nur schwierig und scheint ausser Schwefel und Kohlenstoff noch Wasserstoff zu enthalten. Schmilzt man 3 Th. Rindstalg mit 1 Th. Schwefel, so bildet sich

ohne Schäumen eine nach dem Erkalten hellbraune und schmierigbleibende Verbindung. Schmilzt man gleiche Theile Rindstalg und Schwefelblumen, so schäumt die Masse wenig, bleibt lange flüssig und erscheint nach dem Erkalten krystallinisch. Bei der Destillation entwickelt sie erst, nachdem sie im Flusse ist, reines Schwefelwasserstoffgas und daneben sublimirt sich Schwefel. Reimsch glaubt, daß sich auf diese Weise am leichtesten reines Schwefelwasserstoffgas darstellen lasse.

Wallrath (2. B. S. 152). Während bei der Verseifung der Fette und Öle Glycerin frei wird, scheidet sich aus dem Wallrath unter denselben Umständen (wie schon oben 2. B. S. 153 erwähnt wurde) ein anderer neutraler Körper, Äthal genannt, ab. Zur Darstellung desselben werden 2 Th. Wallrath und 1 Th. Kalihydrat durch Schmelzen vereinigt; worauf die gebildete Seife zuerst mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelt wird. Durch Erwärmen bilden das Äthal und die abgeschiedenen Säuren eine ölige Schicht auf der Flüssigkeit, die man abnimmt. Hierauf wird die erhaltene Masse zum zweitenmale auf die angegebene Weise verseift, um den noch unveränderten Wallrath zu zersetzen. Die neu erhaltene Seife wird nun abermals durch Salzsäure zersetzt und das Ausgeschiedene mit verdünntem Kalkbrei im Überschuß digerirt. Es bilden sich Kalkseifen und Äthal; das letztere löst man durch Alkohol auf, verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Äther, aus welcher Auflösung nach Verdampfung des Äthers reines Äthal gewonnen wird. Das Äthal ist ein festes, durchscheinendes, glänzendes Fett, welches geruch- und geschmacklos ist, bei 48 schmilzt und sich ohne Rückstand destilliren läßt. In Wasser ist es unlöslich, dagegen auflöslich in Alkohol, aus welcher Auflösung es beim Erkalten zum Theile herauskrystallisirt. An der Luft brennt es, angezündet, wie Wachs.

Das Äthal wird als Hydrat eines Oxyds, dessen Radikal für sich noch nicht dargestellt wurde, angesehen. Dieses Radikal wird Cethyl genannt und als aus 32 At. Kohlenstoff und 66 At. Wasserstoff bestehend betrachtet. Das Cethyloxyd ist demnach zusammengesetzt aus 32 Kohlenstoff, 66 Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Verbindet sich das Cethyloxyd noch mit 1 At. Wasser, so verwandelt es sich in Äthal (Cethyloxydhydrat). An der Luft erleidet das Äthal keine Veränderung, auch wird es durch Salpetersäure in der Kälte nicht zersetzt. Erhitzt man es aber mit letzterer, so entwickelt sich salpetrige Säure, und es bildet sich eine eigenthümliche, nicht näher untersuchte Säure, welche auch durch Zersetzung des Stearins erhalten wird. Durch wiederholte Destillation des Äthals mit wasserfreier Phosphorsäure zerfällt dasselbe in Wasser und in eine ölartige Substanz, welche den Namen Ceten erhalten hat. Dasselbe ist farblos, hinterläßt auf Papier einen Fettflecken, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther. Es besitzt einen eigenthümlichen Geschmack, brennt mit einer weißen Flamme. Dumas und Peligot betrachten das Äthal für eine Verbindung von Ceten mit 2 At. Wasser, so wie man auch die Stearinsäure als eine Verbindung von

Stearon und Kohlensäure ansehen kann, weil sie durch Destillation mit Kalkerde in diese Produkte zerfällt. Löwig (Chemie der organischen Verbindungen S. 174) dagegen sieht das Ceten als ein Zersetzungsprodukt des Aethals an und erklärt die Bildung des Cetens aus dem Aethal auf gleiche Weise, wie die des ölbildenden Gases aus dem Alkohol, wenn derselbe mit einer großen Menge Schwefelsäure destillirt wird.

Das Wachs (2. B. S. 155) ist nach den Untersuchungen von Heß (Ann. d. Ph. 27 S. 8) eine einfache Pflanzensubstanz, bestehend aus 20 At. Kohlenstoff, 40 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Es enthält nach Heß keine Margarinsäure, auch gibt es weder ein Cerin noch Cerain; es scheint jedoch, daß es sich höher oxydiren könne, und er hält die fette Substanz, welche sich bei Behandlung des Weitzenstärkmehls mit Salpetersäure neben der Zuckersäure bildet, für oxydirtes Wachs, welches er Cerainsäure nennt, und die aus 20 Kohlenst., 40 Wasserst. und 3 Sauerst. zusammengesetzt seyn soll. — Das Japanische Wachs besteht nach Oppermann aus 20 At. Kohlenst., 40 At. Wasserst. und 3½ At. Sauerstoff.

Olea aetherea. Hoffmann (Journ. d. Pharm. XXIII S. 587) hat über den Nutzen, den ein Zusatz von Kochsalz bei der Destillation der ätherischen Öle gewähren soll, Versuche angestellt. Es ergab sich daraus, daß durch Destillation des Zimmts mit bloßem Wasser aus 2500 Grammen chinesischen Zimmts 10,3 Grammen, mit kochsalzhaltigem Wasser 11,3 Gramm. Öl erhalten wurden. In diesem Fall ist es vortheilhaft, des Kochsalzes sich zu bedienen; aber dieser Vortheil ist gering und wird nicht compensirt durch die Kosten des Salzes selbst; ja er verschwindet ganz, wenn man, statt das Wasser mit Kochsalz zu sättigen, nur den 10. Theil seines Gewichts Salz zusetzte, wie die Vorschriften angeben. Dagegen fand Hoffmann, daß bei der Destillation der Cubeben der Zusatz von Kochsalz der Extraction des Öls positiv schadet.

Zu Oleum Amygdal. aeth. Im 2. B. S. 181 ist des in den bittern Mandeln vorhandenen Amygdalins gedacht worden, so wie auch S. 871 der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin, wobei sich Bittermandelöl und Blausäure erzeugt, erwähnt wurde. Folgende Methode liefert die größte Ausbeute an Amygdalin: Das vom fetten Öl durch starkes Pressen befreite Bittermandelpulver wird 2mal mit Alkohol von 94 PC. kochend behandelt, die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand ausgepreßt. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich noch etwas fettes Öl ab, was man absondert, dann die Flüssigkeit erhitzt, sie aufs neue filtrirt und das Filtrat mehrere Tage ruhig stehen läßt. Während dieser Zeit sondert sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, von denen man die Mutterlauge, welche noch den größten Theil des Amygdalins aufgelöst enthält, abgießt, sie bis etwa auf ⅕ ihres ursprünglichen Volumens abdampft, und das erkaltete Evaporat mit seinem halben Volum Äther vermischt, wodurch alles Amygda-

lin niedergeschlagen wird. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter, preßt ihn zwischen Fließpapier, was man zuweilen erneuert, so stark als möglich aus, wodurch das den Krystallen anhängende fette Öl von dem Papier größtentheils eingesaugt wird, und entfernt den Rest des Öls durch Schütteln des Amygdalins mit Äther, bis ein Tropfen desselben, auf einer Wasserfläche verdampft, keine Ölhaut mehr hinterläßt. Um das Amygdalin rein von Papierfasern zu erhalten, muß es noch einmal in kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt werden. Es ist nothwendig, zur Darstellung des Amygdalins sich des Alkohols von angegebener Stärke zu bedienen, denn ein schwächerer Alkohol löst neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zucker auf, welcher durch Äther mitgefällt wird. Eben so ist die Anwendung des Äthers zur Ausfällung des Amygdalins nothwendig, denn läßt man aus der Mutterlauge das Amygdalin von selbst herauskrystallisiren, so bleibt in der rückständigen schleimigen Lauge ¼ desselben zurück, was sich nicht trennen läßt. Die Ausbeute von Amygdalin soll jedoch größer seyn, wenn der in den Mandeln vorkommende Zucker durch Gährung erst zerstört wird. 1 Pfund Mandeln liefern 12—16 Grammen Amygdalin, welches ungefähr auf 2½ PC. herauskommt.

Auch Trommsdorff (Ann. 28 S. 224) gibt dem so eben beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Amygdalins unbedingt den Vorzug. Das Wichtigste bleibt immer die Anwendung eines sehr starken Alkohols, wo möglich von nicht unter 94° R. Den Äther kann man nicht gut ohne Umwege entbehren, und bei der Wohlfeilheit desselben und der geringen Menge, die bei der Amygdalin-Bereitung verloren geht, wird das Präparat nicht durch seine Anwendung vertheuert.

Dagegen bemerkt aber Winkler (Repert. 15 S. 1), daß man sich bei Arbeiten im Großen, wie schon Widmann und Denk beobachteten, eines wasserhaltigen Alkohols bedienen und die Anwendung des Äthers ganzlich umgehen könne. Daß das so bereitete Amygdalin 4 At. Wasser enthält, hat auf sein Verhalten zum Emulsin keinen Einfluß. Winkler stellt das Amygdalin folgendermassen dar: Die bittern Mandeln werden gröblich zerstoßen, in einem flachen Gefäße im Wasserbade vorsichtig auf 60° erwärmt, so daß die Dämpfe die Masse nicht berühren, und dann das fette Öl möglichst abgepreßt. Die Kleie wird hierauf möglichst fein zerstoßen, gesiebt, mit dem 5—6fachen Gewicht 80 PC. Alkohol ausgekocht, noch heiß colirt, der Rückstand ausgepreßt, zerstoßen, nochmals mit Alkohol angefeuchtet und wieder gepreßt, worauf man sämmtliche Auszüge nach dem Erkalten filtrirt und so viel Alkohol abdestillirt, daß der Rückstand halb so viel wiegt, als die angewendeten Mandeln. Durch ein Filter von grobem Fließpapier wird das obenaufschwimmende Öl getrennt, das Filter mit dest. W. ausgewaschen, alle Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich alles in eine scheinbar trockne krystallinische Masse verwandelt, aus welcher man dann durch Übergießen mit 80 PC. Alkohol und Umrühren mittelst eines Holz-

stabes die zuckrige Substanz auszieht, das Amygdalin durch Filtration absondert, kält mit 80 PC. Alkohol auswäscht und durch mehrmaliges Wiederauflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren reinigt. Auf diese Weise wurden aus 80 Unzen bitteren Mandeln 11 Drachmen Amygdalin gewonnen.

Zu den bereits oben S. 181 erwähnten Eigenschaften des Amygdalins kommen noch folgende hinzu: In kochendem Alkohol ist es leicht auflöslich; kalter Alkohol von 95 PC. löst aber nur $\frac{1}{240}$ auf. Aus Alkohol krystallisirt, wo es blendendweiße, perlmutterglänzende Schuppen bildet, enthält es kein Krystallwasser, sondern nur etwas Alkohol chemisch verbunden zurück, welcher aber leicht durch Erwärmen entfernt werden kann; dagegen gibt eine bei 40° gesättigte wässerige Lösung des Amygdalins beim Erkalten eine Menge durchsichtiger prismatischer Krystalle, welche weniger hart als Zucker sind und 6 At. Wasser enthalten. Werden diese Krystalle 18 Stunden über Vitriolöl stehen gelassen, so verlieren sie, unter Verlust von 2 At. Wasser, ihre Durchsichtigkeit. Wenn man nach Winkler (am angef. Ort) das mit 6 At. Wasser verbundene Amygdalin in Alkohol, selbst absolutem, auflöst, kann man es doch nicht wieder als wasserfreies oder als 4 At. Wasser haltendes Amygdalin erhalten; die alkoholische Lösung krystallisirt beim Abdampfen durchaus nicht; erst durch längere Ruhe geht die syrupsdicke Flüssigkeit in eine warzig-krystallinische, der Apfelsäure ähnliche, vollkommen austrocknende und dann zerreibliche Masse über, welche sich ganz wie Amygdalin verhält, aber in jeder Menge Alkohol löslich ist. Winkler nennt diese Modifikation amorphes Amygdalin. Das Amygdalin ist indifferent gegen Auflösungen von Metallsalzen. Destillirt man es mit Salpetersäure, so geht, unter Zersetzung derselben, Blausäure, Bittermandelöl und Ameisensäure über; auch erzeugt sich etwas Benzoesäure. Dieselben Produkte erhält man, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterwirft. Durch Alkalien wird es zerlegt, es entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt mit dem Alkali eine eigenthümliche Säure, die Amygdalinsäure (s. unten), verbunden. Da die von dem Amygdalin befreiten bittern Mandeln bei der Destillation mit Wasser (s. S. 181) keine Spur von flüchtigem Öl und Blausäure mehr geben, so geht daraus hervor, daß beide Produkte sind von der Zersetzung des Amygdalins. Neuere Erfahrungen haben nun gezeigt (wie schon oben erwähnt wurde), daß Amygdalin in Berührung mit Wasser und Emulsin, dem sogenannten vegetabilischen Eiweiß sowohl der süßen als bittern Mandeln, augenblicklich zerfällt in Blausäure und in Bittermandelöl. Eine gewöhnliche Emulsion von süßen Mandeln, eine Zeitlang in Berührung gelassen mit einer Lösung von Amygdalin und nachher destillirt, liefert die Produkte in reichlicher Menge. Das Emulsin in den bittern Mandeln bewirkt diese Verwandlung nicht bei Gegenwart von Äther und Alkohol, sondern sie ist nur bemerklich bei Gegenwart von Wasser. Sowohl dieses als auch ein besonderer Zustand des Emulsins ist zu dieser Zersetzung erforderlich. Wird eine Auflösung von Emulsin bis zum Kochen erhitzt, so geht es in den geronnenen Zustand über, in welchem es das Amygdalin

nicht mehr zersetzen kann. Fällt man aber das Emulsin aus seiner wässerigen kalten Lösung durch Alkohol, so behält es seine Eigenschaften, sich in Wasser zu lösen und das Amygdalin zu zersetzen, bei. Kochender Alkohol zerstört diese Eigenschaft. Eine bestimmte Menge von Amygdalin bedarf zu dieser Zersetzung nicht nur eine bestimmte Menge Emulsin, sondern auch eine bestimmte Menge Wasser, damit sich das dem angewandten Amygdalin entsprechende Bittermandelöl darin auflösen kann (s. S. 871). Werden die entstandenen Produkte durch mäßige Erwärmung entfernt, so behält das rückständige Emulsin seine zersetzende Eigenschaft bei. Soll das Amygdalin vollständig in Bittermandelöl und Blausäure zerfallen, so darf eine Mischung von Amygdalin mit Emulsinlösung nicht sogleich destillirt werden, weil durch die Gerinnung des Emulsins bei der höhern Temperatur das Vermögen, das Amygdalin zu zersetzen, verloren geht, noch ehe eine vollständige Zersetzung von statten gegangen ist. — Alle bis jetzt untersuchten Pflanzensäfte, welche reichliche Quantitäten von andern Arten des Pflanzeneiweißes enthalten, sind auf das Amygdalin ohne Wirkung.

Die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin ist ähnlich der Wirkung des Ferments auf den Zucker, allein die Zersetzung des Amygdalins scheint nicht so einfach zu seyn. Zucker zerfällt durch die Gährung nur in Kohlensäure und Alkohol, während aus dem Amygdalin noch ein dritter Körper gebildet wird. Als reines Amygdalin mit reinem Emulsin so lange bei einer Temperatur von 35° in Berührung gelassen wurde, bis aller Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl verschwunden war, schmeckte die rückständige Flüssigkeit sehr süß und gerieth durch Zusatz von Hefe in lebhafte Gährung. Die gegohrne Flüssigkeit zeigte eine stark saure Reaktion. 1 At. Amygdalin (bestehend aus 2 At. Stickstoff, 40 At. Kohlenst., 54 At. Wasserstoff und 22 At. Sauerstoff) können zerfallen in: 2 At. Blausäure (2 Stickst., 2 Kohlenst., 2 Wasserst.), 2 At. Bittermandelöl (28 Kohlenst., 24 Wasserst., 4 Sauerst.), 1 At. Traubenzucker (6 At. Kohlenst., 14 Wasserst., 7 Sauerst.), 2 At. Ameisensäure (4 Kohlenst., 4 Wasserst., 6 Sauerst.) und 5 At. Wasser (10 Wasserst., 5 Sauerst.). Die Säure, welche nach der Zerlegung des Amygdalins und nach der Zerstörung des Zuckers zurückbleibt, scheint eine Doppelverbindung von Ameisensäure mit verändertem Emulsin zu seyn; übrigens ergibt sich aus dem ganzen Verhalten des Amygdalins, daß es fertig gebildetes Bittermandelöl enthält, in einem eigenthümlichen Zustande der Verbindung mit anderen Materien, von denen es sich trennt durch Oxydation der letztern oder durch Berührung mit Emulsin.

Aus einer Emulsion ganz frischer bitterer Mandeln läßt sich durch Alkohol kein Amygdalin ausscheiden, wie aus der Emulsion der zuvor getrockneten bittern Mandeln. Es scheint also, als ob ursprünglich in den Mandeln vorhandener blausaurer Benzoylwasserstoff (Mandelöl) sich erst beim Trocknen mit einer andern Substanz (Traubenzucker?) zu Amygdalin vereinige und bei der Emulsionsbildung sich wieder ausscheide. Alkohol verhindert die Bildung einer Emulsion, zieht also Amygdalin aus.

Die Amygdalinsäure, welche sich bei Zersetzung des Amygdalins durch Alkalien erzeugt, ist aus 40 At. Kohlenstoff, 52 At. Wasserstoff und 24 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Sie wird am besten aus dem Barytsalz durch vorsichtige Ausfällung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Wird die über dem schwefelsauren Baryt stehende Flüssigkeit, welche die Säure aufgelöst enthält, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so gesteht sie zu einer weichen, undeutlich krystallinischen Masse. In gelinder Wärme eingetrocknet, erscheint sie gummiartig, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, ist in Wasser und kaltem Alkohol leicht, in kochendem aber schwer löslich. Die Auflösung im Wasser besitzt einen schwach sauren Geschmack. Erwärmt man die Säure oder eins ihrer Salze, so zerlegt sie sich in Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl. Diese Säure entsteht aus Amygdalin, indem zu den Bestandtheilen dieses Körpers 2 At. Wasser hinzutreten, während 2 At. Ammoniak daraus entwickelt werden. Sie läßt sich ansehen als eine Doppelverbindung von Bittermandelöl, wasserfreier Ameisensäure und Zucker. Sie weicht von dem Amygdalin nur darin ab, daß die bei der Zerlegung des Amygdalins erscheinende Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure zerfallen ist.

Der amygdalinsaure Baryt wird erhalten, wenn man Amygdalin in reinem Barytwasser auflöst, die Auflösung so lange kocht, als sich noch die mindeste Spur von entweichendem Ammoniak zeigt, den überschüssig zugesetzten Baryt durch hineingeleitete gasförmige Kohlensäure niederschlägt, so wie den aufgelösten kohlensauren Baryt durch Kochen, filtrirt und die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft. In einem auf 140 C. erhitzten Raum trocknet die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen, gummiartigen, rissigen Masse aus, welche bei 160—170° Wasser verliert, weiß und porcellanartig wird. — Die andern amygdalinsauren Salze werden am leichtesten durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen dargestellt; sie sind nicht krystallisirbar, alle neutralen sehr leicht löslich; ein einziges basisches Bleisalz ist unlöslich.

Wird aber Amygdalin mit wasserfreiem Baryt zusammengerieben und einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine heftige Zersetzung, die sich auch nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker weißer Dampf, der sich zu einem farblosen Öl verdichtet, welches aber einen von Bittermandelöl verschiedenen Geruch besitzt. Zugleich entwickelt sich Ammoniak, der Rückstand ist braun und enthält kohlensauren Baryt.

Das Benzoyl (s. 1. B. S. 44 und 2. B. S. 178), das Radikal der Benzoesäure und des Bittermandelöls, wird nach Laurent isolirt erhalten, wenn man über geschmolzenes Benzoin (2. B. S. 178) Chlorgas leitet. Es entwickelt sich Salzsäure, während das Benzoin zurückbleibt, und aus der alkoholischen Lösung in Krystallen anschießt. Das Benzoyl ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther, schmelzbar, brennbar und unverändert sublimirbar.

Das Benzoyl wird von einer Auflösung des Kali in Alkohol mit blauer Farbe aufgelöst; die blaue Farbe verschwindet durch längeres Kochen. Wird die Auflösung zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand mit Vitriolöl übergossen, so wird er mit carminrother Farbe gelöst. Beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser verschwindet die Farbe wieder und auf der Oberfläche scheidet sich ein farbloser ölartiger Körper, ab, welcher bald krystallisirt. Dieser Körper ertheilt der Schwefelsäure die rothe Farbe. — Übrigens ergibt sich bei Vergleichung der Eigenschaften des Benzoyls mit denen des Benzoins die größte Ähnlichkeit beider Körper.

Oleum Armoraciae (2. B. S. 184). Die Schärfe des Meerrettigs liegt sicher nicht in der geringen Menge ätherischem Öl desselben; die zerriebene Wurzel verliert an der Luft den größten Theil der Schärfe. Das Beschlagen der blanken Destillationsgefäße, worin man Meerrettig destillirt, vielleicht auch der übelriechende Athem nach Meerrettiggenuß, sprechen für Schwefelgehalt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Schärfe des Meerrettigs von einer Schwefelverbindung herrühre, welches auch mit der Schärfe der Zwiebeln der Fall seyn wird.

Oleum Caryophyllorum (2. B. S. 192). Alles käufliche Nelkenöl, so wie das, was man durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser darstellen kann, besteht nach Ettling (wie auch schon am angeführten Ort erwähnt wurde) aus 2 Ölen, wovon das eine saure Eigenschaften besitzt (Nelkensäure), das andere indifferent ist. Behandelt man aber nach Bonastre und Dumas die Nelken zuerst mit Alkohol, um das Caryophyllin daraus zu gewinnen, und destillirt dann das ätherische Öl daraus ab, so findet sich, daß dieses gänzlich aus dem sauren Öle besteht und keinen Kohlenwasserstoff enthält.

Oleum Laurocerasi (2. B. S. 206). Untersuchungen von Liebig und Wöhler scheinen dafür zu sprechen, daß in den Kirschlorbeerblättern gleichfalls Amygdalin enthalten sey. Wenigstens erhielten sie Blausäure und Bittermandelöl, als sie die Blätter mit Alkohol auskochten, das erhaltene Decoct so lange erwärmten, bis aller Alkohol verflüchtigt war, und den Rückstand mit Emulsinlösung in Berührung brachten. Reines Amygdalin konnte aber nicht dargestellt werden. Winkler stellte in dieser Beziehung ebenfalls Versuche mit den Kirschlorbeerblättern an. Er extrahirte 8 Unzen ausgewachsene frische Kirschlorbeerblätter mit 4 Pfund kochendem 80 PC. Alkohol, filtrirte nach dem Erkalten, preßte den Rückstand aus, und destillirte von dem grünen, stark bittern und nach bittern Mandeln schmeckenden Filtrat den Alkohol ab. Das Destillat schmeckte und roch dem Kirschlorbeerwasser ähnlich und salpetersaures Silberoxydammoniak wies viel Blausäure nach. Die rückständige klare dunkelgelbbraune, durch Äther vom Chlorophyll befreite Flüssigkeit wurde in Wasser aufgenommen, durch Bleisalpeterlösung vollständig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat der Bleiüberschuß durch Glaubersalzlösung entfernt, wieder filtrirt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstand löste Alkohol einen Bitterstoff auf, der durch Wiederauflösung in kal-

tem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle von dunkelweingelber Farbe erschien, fast durchsichtig und schwer auszutrocknen war, sich nicht in Äther, aber ausserordentlich leicht in Alkohol und Wasser auflöste, im Geschmack dem Salicin ähnelte, sich aber in Schwefelsäure mit brauner Farbe auflöste. Als dieser Stoff mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein digerirt wurde, erhielt man ein angenehm nach Blumen riechendes, aber keine Spur Blausäure enthaltendes Destillat. Als man aber in einer Unze einer aus süßen Mandeln bereiteten Emulsion 30 Gran des Bitterstoffs löste und das Gemisch bei abgeschlossener Luft und einer Temperatur von 14 R. 24 Stunden ruhig stehen ließ, erhielt man eine Lösung, welche zwar anfangs viel bitterer schmeckte, als Amygdalinlösung, aber allmählich einen unverkennbaren Bittermandelgeruch entwickelte und nach 48 Stunden ein von Bittermandelwasser gar nicht zu unterscheidendes Destillat gab. Der durch Alkohol erhaltene Bitterstoff der frischen Kirschlorbeerblätter enthält also die Elemente des blausäurehaltigen Bittermandelöls auf eine noch nicht bekannte Weise (ob als amorphes Amygdalin?) gebunden. — Kocht man die Kirschlorbeerblätter mit Wasser und behandelt dieses Extract wie oben das geistige, so erhält man einen ganz gleichen Bitterstoff, der aber mit Mandelemulsion keine Spur von Bittermandelöl gibt. — Durch unmittelbare Destillation fein zerschnittener Kirschlorbeerblätter ohne Wasserzusatz erhält man ein an Blausäure und Benzoylwasserstoff reiches Destillat. 21 Gran lufttrockner Samenkerne aus ganz reifen Kirschlorbeerfrüchten, geben, vorher zerrieben und durch Äther von fettem Öl befreit, mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen, eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten 0,75 wasserfreies Amygdalin in Krystallen ausschied.

Oleum sinapis (2. B. S. 217). Über die chemische Constitution des Senfs haben sich manche Widersprüche ergeben, die ihren Grund in der Verwechslung oder fälschlichen Gleichachtung von Sinap. nigra und alba haben mögen. Letzterer gibt bei Destillation mit Wasser gar kein ätherisches Öl. Beiden entzieht jedoch Alkohol von 94 PC. die Schärfe und der schwarze Senf gibt dann bei der Destillation kein Öl mehr.

Aus dem schwarzen Senf erhält man, wie Simon (Pogg. Ann. 43 S. 651) gezeigt hat, durch Behandlung mit Alkohol nicht so leicht Abscheidung von Krystallen, wie aus dem weißen Senf bei gleicher Behandlung. Man muß das alkoholische Extract wenigstens 5mal mit der 4—5fachen Menge Äther schütteln, von der ätherischen Lösung den Äther ganz abdestilliren, das Extract durch Behandlung mit kleinen Mengen Äther von Zucker, fettem Öl und Weichharz befreien und dieses Auflösen in Äther so oft wiederholen, bis sich das Präparat in großen und kleinen Mengen Äther ohne Rückstand löst. Nun löst man in kaltem Alkohol von 90 PC. auf, wobei sich noch Farbstoff und fettes Öl abscheiden, entfärbt mit Knochenkohle und läßt an der Luft stehen. Ein Theil des Stoffs krystallisirt in Schuppen auf der Oberfläche, den Rest der Flüssigkeit läßt man verdampfen, löst den Rückstand

abermals in Alkohol, scheidet das ausgeschiedene Öl ab, läßt verdunsten u. s. f., bis das ganze Extract erschöpft ist. Sämmtliche Krystalle werden dann in Äther gelöst, die Lösung filtrirt, verdampft und die Substanz schließlich aus Alkohol krystallisirt. 55 Pfund schwarzen Senfs geben nur 80 Gran blendweiße Krystalle, die sich in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen lösen, aus Äther und Terpentinöl leicht herauskrystallisiren, in Säuren und Alkalien aber unlöslich sind, letztere nicht gelb färben, sich sublimiren lassen und keinen Schwefel enthalten. Simon nennt diesen Stoff Sinapisin; er ist wesentlich von dem S. 219 beschriebenen Sulfosinapisin (Sinapin) verschieden. Mischt man 1 Th. Sinapisin mit 6 Theilen Emulsin, so bildet sich ätherisches Senföl, welches beim Erwärmen durch den Geruch deutlich erkennbar ist.

Über die Schärfe des weißen Senfs hat Simon ebenfalls Beobachtungen mitgetheilt (Pogg. Ann. XLIV. S. 593). Es geht aus denselben hervor, daß auch der weiße Senf erst bei gemeinschaftlicher Einwirkung von Sulfosinapisin und Wasser scharf und sauer wird, aber keineswegs durch Concurrenz des Emulsins. Vielmehr scheint ein neuer, im weißen Senf anwesender Körper, das Erucin, bei Bildung des scharfen Stoffs, welcher eine Schwefelverbindung ist, betheiligt zu seyn.

Bei der Destillation des weißen Senfs erhält man ein fades Destillat, auch ist der Rückstand nicht scharf, also der scharfe Stoff zersetzt. Eine wässerige Emulsion des weißen Senfs ist scharf, die Schärfe geht aber durch anhaltendes Erwärmen verloren, so wie durch Zusatz von Alkohol und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali. Zieht man den vorher durch mehrmaliges Abpressen vom größten Theil des Öls befreiten weißen Senf mit Äther aus, so ist der Auszug außerordentlich scharf und hinterläßt jetzt beim Destilliren einen Rückstand von großer Schärfe. Dem durch Alkohol von der Schärfe befreiten Senf entzieht Alkohol von 90 PC. noch Sulfosinapisin, zugleich mit viel Zucker vermischt, der die Krystallisation desselben sehr erschwert. Der trockne, von Öl befreite, weiße Senf erhält durch Wasser augenblickliche Schärfe und Säure; auf den von Sulfosinapisin durch Alkohol befreiten Senf wirkt aber das Wasser nicht mehr ein. Das durch Äther erhaltene scharfe Extract ist sehr sauer; löst man es gleich in Alkohol, so stößt es bald den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus. An der Luft scheidet sich diese alkoholische Lösung bald in eine oben wässerige, sehr saure Schicht und in eine den Boden bedeckende braune, weichharzige, scharfe Masse. Trennt man sie, so läßt sich der letztern durch kaltes Wasser noch ein großer Theil der Säure nehmen, durch heißes Wasser aber oder durch verdünnte Alkalien entfernt man die Säure vollkommen; mit dieser Entfernung ist aber auch alle Schärfe verloren gegangen. So lange das Extract noch sauer und scharf ist, läßt sich durch Behandlung mit Königswasser u. s. w. viel Schwefel darin nachweisen, nach der Entsäuerung keine Spur mehr. — Läßt man das scharfe Extract in einer offenen Schale stehen, so bilden sich darin kleine harte Pünktchen, welche sich vom Sulfosinapisin dadurch unterscheiden, daß

sie in Wasser und Ammoniak gar nicht, in Alkohol nur bei starkem Kochen, in Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl aber leicht löslich sind, von Alkalien weder gelb gefärbt, noch aufgelöst werden, Eisenauflösungen nicht röthen und keinen Schwefel enthalten. Dieser neue Körper, von Simon Erucin genannt, wird durch Bespritzen mit Alkalien von Weichharz gereinigt, dann in alkoholhaltigem Äther aufgelöst, letzterer an der Luft verdampft, die Mutterlauge abgegossen und der Rückstand auf dem Filter mit Ammoniak bespritzt. Er fällt aus seiner ätherischen Lösung als feines, gelbweißes, nicht krystallinisches Pulver nieder. Durch Behandlung des scharfen Extracts mit Wasser wird die Säure des Senfs, sogenannte Schwefelsenfsäure, erhalten. Dieselbe reagirt auf Eisensalze wie die Schwefelblausäure, ist aber nicht destillirbar. Dampft man die wässerige Lösung sehr vorsichtig ab (bei zu hoher Temperatur entwickelt sich gleich schweflige Säure), befreit den trocknen röthlichen Rückstand durch Äther von Weichharz und löst dann die Säure in Alkohol, so kann man sie aus diesem krystallisirt erhalten. Sie wirkt auf Eisen wie Sulfosinapisin, wird aber von Alkalien nicht gelb gefärbt. Aus dem Sulfosinapisin entsteht jedoch durch Befeuchten mit Wasser diese Säure nicht; Säuren verändern Sulfosinapisin entweder gar nicht oder zersetzen es ganz; ebenso Alkalien. — Destillirt man das scharfe Senfextract aus einer Retorte, so geht eine Säure über, welche auf Eisen wie Schwefelsenfsäure wirkt, aber offenbar Zersetzungsprodukt ist, denn es erscheinen zugleich Schwefelwasserstoffgas, später schweflige Säure und sehr viel Ammoniak. — Das ätherische Öl des schwarzen Senfs verliert durch Erhitzen mit fixen Alkalien alle Schärfe und die übrigbleibende krystallinische Substanz ist entschwefeltes und zugleich entschärftes Senföl. Nur mit dem schwefelhaltigen Senfsamenemulsin gibt das Sinapisin ätherisches Öl, nicht mit dem schwefelfreien Mandel- und Mohn-Emulsin. Es ist daher anzunehmen, daß die Senfschärfe durch eine Schwefelverbindung bedingt sey.

Oleum spiraeae ulmar. (2. B. S. 221). Nach einer neuern Untersuchung, welche Löwig in Verbindung mit Weidmann vorgenommen hat, finden sich in dem destillirten Wasser der Blüthen von Spiraea ulmaria 2 Säuren und ein indifferentes Öl vor, welches letztere besonders den Geruch der Blumen der Spiraea bedingt. Die eine Säure ist fest, sublimirt in schönen Nadeln, ist aber nur in äußerst geringer Menge vorhanden. Die andere ist das S. 221 beschriebene saure Öl.

Oleum terebinthinae (2. B. S. 223). Landerer erhielt Terpentinölhydrat (S. 225) als glasglänzende schöne Krystalle in 8seitigen Prismen in dem rasch überdestillirten wasserhaltigen Öl, als es über Nacht gestanden hatte. Er fand bei öfterer Wiederholung dieser Arbeit, daß die Bildung dieses Körpers nur bei vermehrter Hitze und starkem Kochen des zu Destillirenden vor sich geht.

Camphora (2. B. S. 228). Zur Geschichte des Camphers geben die von Martius (s. Ann. d. Ph. 25 S. 305 und 26 S. 44) gesam-

melten Nachrichten über den Campherbaum aus Sumatra, so wie über den Campher und das natürliche Campheröl, welches er liefert, sehr lehrreiche Beiträge. Es geht aus denselben hervor, daß sich 1.) der Baroscampher als eine natürliche Ausscheidung in dem Innern des Dryobalanops Camphora findet, 2.) daß man in dem Mutterlande verschiedene Arten des rohen Baroscamphers kennt, daß übrigens dieselben 3.) in bestimmten Verhältnissen mit einander gemischt, den Tuppencampher des Handels darstellen. 4.) Daß sich neben dem festen Campher auch das natürliche Campheröl findet. Was nun die Eigenthümlichkeiten der beiden rohen Camphersorten anbelangt, so war es Martius nicht möglich, einen Unterschied zu finden, und eben so wenig konnte er bei Vergleichung der beiden Campherarten im raffinirten Zustande eine Abweichung beobachten.

Das natürliche Campheröl ist nach Macdonald wirklich Campher, bevor die Operationen der Natur ihn zu der concentrirten Form bringen, in welcher er in dem Baum gefunden wird. Martius, der dieses Öl in Hamburg sah, fand es von gelblich schmutzig trüblicher Farbe, das aber durchs Filtriren sich vollkommen klärte und nun dunkelweingelb erschien. Es besaß einen starken Geruch, starken campher- und cardamomenartigen, an Cajeputöl erinnernden bitterlichen Geschmack, im Schlunde ein Gefühl von Wärme verbreitend, wenn der Mund geschmolzen ist; kühlend beim Lufteinziehen. Auf Papier getropft, bringt es einen durchscheinenden Flecken hervor, welcher aber wieder verschwindet, blos einen ganz blassen Schmutzfleck hinterlassend. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen, bleiben spießige Campherkrystalle zurück. Erkältet man das Öl bis zu — 8 — 10°, so scheidet sich viel krystallinischer Campher ab. Mit wenig Wasser geschüttelt, wird eine linimentartige, trübe Flüssigkeit erhalten, welche, mit mehr Wasser verdünnt, nach einiger Zeit das Öl auf der Oberfläche abscheidet. Alkohol von 80° und Äther mischen sich in allen Verhältnissen mit dem Öl. Beide Lösungen, der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen, setzen schöne Campherkrystalle ab.

Um den im Campheröl aufgelösten Campher zu trennen, wurde es für sich der Destillation unterworfen und dieselbe beendigt, als etwa ein Drittheil übergegangen war. Nach dem Erkalten fand sich der dunkelbraune Rückstand zu einem dünnen Brei erstarrt, welcher größtentheils aus kleinen Campherkrystallen bestand. Von dem farblosen Destillat wurde durch Rectifikation etwa ein Zehntel abgezogen, und dadurch ein vom beigemischten Campher ganz freies rectifizirtes Campheröl erhalten, welches wasserklar und weit dünnflüssiger als das rohe erschien. Es besitzt eine ziemlich stark lichtbrechende Kraft und sein Geruch steht zwischen Campher und Cajeputöl innen. Sein spez. Gew. ist beträchtlich geringer, als das des rohen Campheröls, ungefähr 0,910. Beim Verdunsten an freier Luft bildeten sich keine Campherkrystalle; aber der Boden des Uhrgläschens, worin es verdunstet war, fühlte sich klebrig an, es verharzt sich mithin wie andere ätherische Öle. Es ist zusammengesetzt aus 20 At. Kohlenst., 32 At. Wasserst. und 1 At. Sauerstoff.

Man kann den Campher, da er ein halbes Atom Sauerstoff mehr enthält als das Campheröl, als das Oxyd desselben ansehen.

Oleum petrae (2. B. S. 235). Das käufliche Steinöl läßt sich ohne Destillation vollkommen wasserhell machen, mit Hülfe der Schwefelsäure. Man setzt zu 2 Pfd. Öl ungefähr 8—12 Loth rauchendes Vitriolöl und schüttelt das Gemenge in einer verschlossenen Flasche öfters mehrere Tage lang. Das Öl wird jetzt eine wasserhelle Farbe angenommen haben und alle demselben beigemengten organischen Stoffe von der Säure verkohlt seyn. Man zieht hierauf das Öl mittelst eines Saughebers auf eine andere Flasche, dabei das Einathmen des in großer Menge aus der Flasche hervordringenden schwefligsauren Gases vermeidend, schüttelt es zu wiederholtenmalen mit oft erneuertem Wasser und gießt es nach einiger Zeit ruhigen Stehens auf eine dritte Flasche über, in welcher sich 6 Loth erbsengroße Stücke Ätzkalk befinden. Hat man es auch hier einigemal tüchtig durchgeschüttelt und es hierauf der Ruhe überlassen, so erscheint das Öl nun vollkommen wasserhell, so daß sich Kalium und Natrium unter demselben unverändert aufbewahren lassen.

Oleum resinae elastic. (2 B. S. 242). Bouchardot destillirte Kautschuck aus einem kupfernen Kessel, der mit einem genau schließenden Helm bedeckt war; der Hals des Helms endete in eine mit zerstoßenem Eis umgebene Kühlröhre von Zinn, an die eine in Schnee stehende Flasche angebracht war. Diese erste Flasche communicirte mit einer zweiten, die mit einer Kältemischung aus 3 Th. Chlorcalcium und 2 Th. Schnee umgeben war; diese stand mit einer dritten in Verbindung, die ebenfalls durch eine Mischung von 2 Th. Schnee und 1 Th. verdünnter Vitriolsäure erkältet war. Aus 1 Pfund Kautschuck wurden ohngefähr 14 Unzen Flüssigkeit in der ersten Flasche und 1 Unze in den beiden andern erhalten.

Letztere ist sehr leichtflüssig, durchsichtig, schwach gelb gefärbt; öffnet man die sie enthaltende Flasche bei einigen Graden über Null, so verdampft sie rasch; bei — 20° krystallisirt sie theilweise, es bleibt aber immer ein ziemlich beträchtlicher Antheil der Flüssigkeit obenaufschwimmend, der selbst einer Temperatur, wobei Quecksilber gefriert, widersteht. Wird diese Flüssigkeit mit Vitriolöl versetzt, so scheidet sich nach einigen Tagen eine helle, obenaufschwimmende Substanz ab, die, mit Ätzlauge geschüttelt und bei 36° über Chlorcalcium destillirt, sich wie Eupion verhält.

Durch vorsichtiges Erwärmen der ursprünglichen Flüssigkeit nicht über 10° und Erkältung des Dampfs durch Schnee und Chlorcalcium erhält man durch Fractioniren der Produkte eine Flüssigkeit, die nicht mehr fest wird, schon vor 0° ins Kochen geräth und leichter als reines Eupion ist. Sie ist identisch mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff, den Faraday aus den Produkten der trocknen Destillation der Öle erhielt. — Das bei 10—18 folgende Destillat krystallisirt in der Kältemischung in Gestalt feiner weißer Nadeln, die man noch leichter durch rasche Verdampfung der ursprünglichen Flüssigkeit gewinnen kann; der Doppelt-Kohlenwasserstoff verflüchtigt sich und durch die bei seiner Verdampfung erzeugte Kälte erstarrt das neue Produkt,

welches alsdann nur schnell zwischen kaltem Josephpapier zu pressen ist. Bouchardat hat diesen Stoff mit dem Namen Kautchen bezeichnet. Es besteht in 100 Theilen aus 85,09 Kohlenstoff und 13,77 Wasserstoff. Durch Comprimiren bildet das Kautchen eine weiße undurchsichtige Masse; es schmilzt bei — 10° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei + 14 kocht. Es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in absolutem Alkohol und in Äther.

Die in der ersten Flasche condensirte Flüssigkeit besteht aus mehreren heterogenen Substanzen, die schwer zu trennen sind. Mittelst Wasser langsam destillirt, läßt sich daraus eine Flüssigkeit von 0,66 darstellen, die aber keinen constanten Siedpunkt besitzt. Sie fangt bei 35 zu kochen an und gelangt bis auf 70° und mehr, wobei sie immer dieselbe Formel wie das ölbildende Gas hat. Durch rasches Verdampfen und Erkalten lassen sich daraus Krystalle von Kautchen darstellen. Die verschiedenen Öle ließen sich aber nicht von einander trennen. Bei der Rectifikation des Kautschuköls unter Wasserzusatz bleibt in den Kolben ein viel weniger flüchtiges Öl als das vorhergehende zurück, welches bisher unbekannt war. Es ist aber noch ein Gemisch von Produkten von verschiedener Flüssigkeit, welche man zum Theil durch Fraktioniren der Rectifikationsprodukte trennen kann. Das am wenigsten flüchtige Öl läßt sich dadurch trennen, daß man die Rectifikationsprodukte des Kautschuköls, die nicht mehr mit Wasser überdestilliren, für sich der Destillation unterwirft und nur die letzt übergehenden Antheile aufsammelt. Dieses Öl, Héveën genannt, ist von bernsteingelber Farbe, wenig brenzlich riechend, von ölartiger Consistenz und scharfem Geschmack. Es kocht erst bei 315°, bleibt in den höchsten Kältegraden flüssig, brennt unter Ausstoßung eines dicken Rauchs wie ätherische Öle und löst sich in allen Verhältnissen in Äther, wasserfreiem Alkohol und in den Ölen auf. Die Schwefelsäure verwandelt dieses Öl in eine dicke braune Masse, auf der sich eine durchsichtige Flüssigkeit absondert, die nach wiederholter Behandlung mit Vitriolsäure und Ätzlauge durch Destillation ein farbloses Destillat liefert, welches die größte Ähnlichkeit mit dem Eupion besitzt. — Aus der braunen Masse scheidet sich nach einiger Zeit eine schwarze, pechartige Substanz ab, welche sich dem Aldehydharz Liebig's anreiht.

Fuselöle (2. B. S. 250). Nach Mulder (Pogg. Annal. XLI. S. 582) ist das Fuselol der Getreidarten aus Oenanthäther (s. 2. B. S. 93) und einem eigenthümlichen Öl, welches letztere von diesem Chemiker Kornöl (Oleum siticum) genannt worden ist, zusammengesetzt. Wird das rohe Fuselöl einigemal über kohlensaures Natrum destillirt, und dann durch Chlorcalcium entwässert, so wird ein grünlichgelbes Öl von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack gewonnen, welches durch kohlensaure Alkalien keine Veränderung erleidet. Es ist dasselbe Öl, welches schon von Buchner (S. 251) beschrieben wurde. Es besteht nach Mulder aus 60 Kohlenst., 106 Wasserst., 7 Sauerst., und ist eine Verbindung des Oenanthäthers mit Kornöl, also aus 2 Ölen zusammengesetzt. Wird es mit Ätz-

kali destillirt, so zerfällt es in Kornöl, Önanthsäure und Alkohol. Das überdestillirte Öl (Kornöl) besitzt einen, dem Phellandrium einigermassen gleichkommenden Geruch, einen scharfen Geschmack und eine hellgrünlich gelbe Farbe. Es ist zusammengesetzt aus 42 Kohlenst., 70 Wasserst. und 4 Sauerstoff.

Kartoffelfuselöl (2. B. S. 251). Wird dieses Öl mit kohlensaurem Kali destillirt, so nimmt es einen Fettgeruch an, ähnlich dem der Salpeternaphtha oder der Reinettäpfel. Nach Dumas ist es zusammengesetzt aus 10 At. Kohlenst., 24 Wasserstoff und 2 Sauerst. Cahours behandelte das Öl bei gelinder Wärme mit Vitriolsäure, und erhielt eine neue Säure, welche mit Basen lösliche, den weinschwefelsauren analoge Salze gibt. Er sieht daher dieses Öl als einen Alkohol, bestehend aus 10 At. Kohlenst., + 2 At. Wasser an. Durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure gelang es Cahour den Kohlenwasserstoff (10 Kohlenst., 20 Wasserst.), welchen er als das Radikal des Fuselöls ansieht, isolirt darzustellen; er bezeichnet denselben mit dem Namen Amilen.

Weinfuselöl (2. B. S. 251). Trautwein destillirte Weinbrantwein mittelst Wasserdampf, wobei das Fuselöl mit dem Phlegma zurückblieb, und durch Sättigung des letztern mit Salz und Destillation über freiem Feuer erhalten wurde. Dasselbe ist blaßweingelb, dann flüssig, von 0,863 sp. G., von unangenehmem Geruch, widerlichem, kratzendem Geschmack, in Wasser wenig löslich, ihm aber Geruch und Geschmack mittheilend, und sich in kochender Ätzlauge zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit vom Geruche des Fuselöls auflösend. Es scheint, daß die verschiedenen Fuselöle, als Zersetzungsprodukte, nach dem verschiedenen Grade der Zersetzung verschiedene Eigenschaften zeigen können.

Nach den Untersuchungen von Liebig und Pelouze ist das Fuselöl des Weins eine Verbindung von Äther mit einer eigenthümlichen Säure, welche sie Önanthsäure genannt haben. Das Fuselöl ist Önanthäther, gemengt mit freier Önanthsäure. Der Önanthäther ist bereits bei den Naphten S. 92 beschrieben worden.

Fermentol (2. B. S. 253). Bley stellte einen solchen aus Hustlattigkraut und aus herb. Marrub. (Archiv 13 S. 38) auf ähnliche Weise wie Büchner in Mainz aus dem Centaurium dar.

Das Fermentoleum Farfarae ist ein den ätherischen Ölen ähnlicher Körper, von der Farbe des Ol. tanaceti, specifisch durchdringendem Geruch und äußerst großer Flüchtigkeit. 70 Pfund herb. farfar. geben aber nur 1 Drachme davon. — Fermentoleum Marrubii ist dunkelbraunroth, leichter als Wasser, von concentrirtem eigenthümlich süß ätherischem Geruch, eigenthümlich ätherisch öligem, wenig beissendem Geschmack. Es ist in Äther, doch nicht in allen Verhältnissen, in jeder Menge in Alkohol und auch in Wasser löslich und schwierig wieder von letzterm abzuscheiden. Es löst sich auch in Ätzlauge auf, mit Salmiakgeist bildet es aber nur eine linimentartige Verbin-

dung. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird es verändert.

Kreosot (2. B. S. 254). Nach Mark's Versuchen hat das Kreosot (andern Angaben widersprechend) eine sehr geringe lichtbrechende, hingegen aber eine sehr große farbenzerstreuende Kraft, welche bisher an noch keinem flüssigen Stoff beobachtete Eigenschaft für die praktische Optik von grossem Nutzen zu werden verspricht. Zur Auflösung des elastischen Harzes ist es (gegen die S. 262 aufgestellte Behauptung) den ätherischen Ölen vorzuziehen. Sie geht schneller vor sich und läßt, verflüchtigt, einen schönern, gleichförmigern Überzug zurück. Ferner gibt die Auflösung von Gummilack, Mastix, Terpenthin, allen Harzen, dem Copal und dem Bernstein in demselben sehr gute Firnisse. Nach Müller wird der Indig aus seiner Auflösung in Kreosot durch Wasser im veränderten Zustande ausgefällt, denn er löst sich jetzt nicht mehr mit schön blauer, sondern blaugrauer Farbe in Vitriolöl auf.

Holzgeist (2. B. S. 277). Der von Taylor entdeckte Holzgeist ist von verschiedenen Chemikern höchst verschieden beurtheilt worden. Gmelin (Ann. d. Ph. 25 S. 47) hat diese verschiedenen Angaben berichtigt. Er hatte Gelegenheit, Holzgeist von Wattwyl in der Schweiz, den früher Liebig untersucht hatte, und käuflichen Pariser Holzgeist, wie er zu den Analysen von Dumas von Péligot verwendet worden war, zu prüfen, und gelangte zu folgenden Endresultaten: 1.) Der Holzgeist enthält verschiedene geistige Flüssigkeiten. 2.) Den größten Theil macht Dumas und Péligot's Holzgeist aus. Bei der Destillation mit überschüssigem Chlorcalcium wird derselbe vorzugsweise zurückgehalten. 3.) Im käuflichen Pariser Holzgeist findet sich etwas Essiggeist. 4.) Der Wattwyler Holzessig enthält wahrscheinlich noch eine besondere Flüssigkeit, deren Verhalten sie zwischen Essiggeist und Dumas'schen Holzgeist mitten inne stellt und welche Gmelin Lignon nennt.

Gmelin destillirte den Wattwyler Holzgeist mehrmals über Kalkmilch, dann noch öfters über Wasser, um das Brenzöl zu entfernen, hierauf wurde derselbe über eine kleine, dann größere Menge von Chlorcalcium abgezogen, wobei wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der einzelnen Theile des Gegenstands der Untersuchung, das Destillat in fünf verschiedene Portionen gesammelt wurde, indem man die beiden ersten durch Wasserbadwärme, die drei letzteren durch stets verstärktes Kohlenfeuer destillirte. Das fünfte Destillat war brenzlich, und wurde gleich dem zweiten und dritten, die blos Gemenge seyn konnten, nicht näher untersucht. Das erste Destillat erwies sich als identisch mit Liebig's Holzgeist (2. B. S. 281), war wasserhell, dünn und kam bei 61° C. ins Kochen. Es konnte durch erneuertes Abziehen über Chlorcalcium zuletzt in Lignon und, allem Anschein nach, in den Dumas'schen Holzgeist zerlegt werden. — Das vierte Destillat wurde durch abgebrochene Destillationen in 2 Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung jedoch

wenig von einander abwich, und die mit dem Dumas'schen Holzgeist übereinstimmten, zerlegt.

Der von Gmelin aufgefundene neue Stoff, das Lignon, besitzt ein spec. Gew. von 0,8426, kommt bei + 58° ins Kochen, riecht wie Essiggeist, stark und angenehm ätherisch, besitzt einen kräftig erfrischenden, stechend gewürzhaften, Geschmack, entzündet sich mit unten bräunlicher, oben röthlich gelber, mäßig leuchtender Flamme und wird durch Salpetersäure zersetzt.

Nach Schlippe (Rep. 14 S. 62) ist die Essigsäure im Holzessig von einer neuen, nicht physisch, wohl aber chemisch von ihr verschiedenen Säure in reichlicher Menge begleitet, deren Salze die Acetate an Löslichkeit übertreffen sollen.

Essiggeist (2. B. S. 283). Kanne (Journ. f. pr. Ch. 13 S. 69) hat in den Destillationsprodukten des essigsauren Kalks eine eigenthümliche Flüssigkeit in geringer Menge aufgefunden, die er mit dem Namen Dumasin bezeichnet hat. Dieselbe ist farblos, riecht nach Harz, kocht bei 120 C. und ist mit dem Campher isomerisch. Marschand bemerkt, daß sich dieser Körper aus allen Acetaten, welche Essiggeist geben können, bei gesteigerter Hitze — als Zersetzungsprodukt des Holzgeistes selbst — darstellen lasse.

Wenn man entwässerten Bleizucker in einem Glaskolben einer gleichmäßig einwirkenden Hitze aussetzt, so schmilzt er bei 280° zu einem klaren Liquidum, welches bei wenig gesteigerter Hitze in ein gleichförmiges Sieden geräth. Das Sieden beruht auf der Bildung von Kohlensäure und Essiggeist, die entweichen. Letzteren condensirt man in einem langen Kühlrohr. Zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Salz plötzlich seinen liquiden Zustand verliert und zu einer porösen, weißen Masse erstarrt. Diese letztere ist Acetas sesquiplumbicus; sie löst sich in Wasser, unter Abscheidung von kohlensaurem Bleioxyd. Die Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds besteht also darin, daß bei 280° $\frac{1}{3}$ seiner Essigsäure in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt und die andern $\frac{2}{3}$ mit dem ganzen Oxydgehalt zu anderthalb-basischem Salz verbunden bleiben, welches noch nicht bei jener Temperatur zersetzbar ist.

Naphthalin (2. B. S. 284). Nach Berzelius (Rep. 13 S. 188) enthält die Naphthalin-Schwefelsäure Unterschwefelsäure. Ferner bildet sich bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalin ein Körper, der aus 20 Kohlenst., 16 Wasserst. + 1 At. schwefliger Säure zusammengesetzt ist, und also Mitscherlich's Sulfobenzid analog ist. Berzelius entdeckte auch noch eine andere Naphthalinschwefelsäure, welcher er wegen ihrer und ihrer Salze klebenden Beschaffenheit den Namen Glutenunterschwefelsäure ertheilt hat.

Opium (2. B. S. 298). Nach Müller werden selbst sehr verdünnte Opiumlösungen von Kohlenstickstoffsäure zitronengelb gefällt, während die

Flüssigkeit rubinroth wird. Der gesammelte Niederschlag erscheint salbenartig, dunkelrothgelb, reagirt etwas sauer und schmeckt bitter. Er ist in Alkohol und mehreren ätherischen Ölen vollständig mit röthlicher Farbe, in Äther aber mit gelber Farbe löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht die Substanz stark auf, wird harzartig; sie brennt mit heller, gelbrother Flamme, dabei erst Opiumgeruch und dann einen angenehmen balsamischen verbreitend und eine glänzende poröse Kohle hinterlassend. Diese Substanz scheint eine Verbindung von Kohlenstickstoffsäure mit Opiumbalsam zu seyn; Müller bezeichnet dieselbe mit dem Namen Myroxanth oder Picroxanth.

Morphium. Nach Preuß (Ann. d. Ph. 26 S. 93) stellt man das Morphin auf folgende Weise dar: Man zerschneidet gutes Smyrna-Opium, zieht es mit der 4fachen Menge dest. Wasser aus, dampft die filtrirten Auszüge bis zum 3fachen des angewendeten Opiums ein, entfernt die siedende Flüssigkeit vom Feuer und setzt sogleich Ätzammoniakflüssigkeit zu, bis man durch den Geruch dessen bedeutendes Vorwalten erkennen kann. Die dadurch dick, zähe breiartig gewordene Flüssigkeit setzt schnell einen schwarzen, warm sehr zähen, fast pechartigen Niederschlag ab, den man nach seiner vollkommenen Abscheidung mit einem Spatel auf einmal aus der Flüssigkeit nehmen kann. Dieser nach dem Erkalten harzartige, geschmacklose, leicht zerreibliche Körper ist es, welcher die Darstellung und Reinigung des Morphins so erschwert. Sobald man jenen Stoff ausgeschieden hat, stellt man die Flüssigkeit in einer flachen Schale an einen warmen Ort, bis das unausgeschiedene gelblichweiße krystallinische Morphin nicht mehr zunimmt. Auf diese Art wird alles im Opium enthaltene Morphin ausgeschieden. Man löst nun das auf einem Filter gesammelte und abgewaschene, ein grob krystallinisches, gelbliches, ziemlich schweres Pulver darstellende Morphin in einer Säure auf und fällt es aus der heißen Auflösung durch Ammoniakflüssigkeit, wo es nun vollkommen rein erhalten wird.

Sehr oft lassen sich im Morphin durch die Lupe die silberglänzenden, abgeplatteten Nadeln des Narkotins von den durchsichtigen 4seitigen Prismen des Morphins unterscheiden. Wie sich das Narkotin chemisch nachweisen läßt, ist im Artikel Opium angegeben worden. Nach Robiquet ist das schärfste Trennungsmittel die Ätzkalilauge, welche nur das Morphin auflöst. Man muß die Kalilauge völlig klar und nicht zu concentrirt, aber auch nicht zu verdünnt, etwa 20° am Aräometer für Salzlösungen, anwenden. Es genügt dann, ein bestimmtes Gewicht des zu prüfenden Morphins zu pulverisiren und mit einem Überschuß von Ätzlauge zu schütteln. Löst sich alles auf und die Lösung bleibt klar, so war das Morphium rein. Eine trübe und nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag absetzende Flüssigkeit zeigt Narkotin an. Sicherer ist es, die Flüssigkeit abzugießen und den Rückstand nochmals mit Kalilauge zusammenzureiben, dann das Ungelöste zu filtriren, mit vielem Wasser zu waschen, zu trocknen und zu wiegen. Aus der Kalilauge krystallisirt das Morphin allmählig heraus, indem Kohlensäure an der Luft absorbirt wird, oder man säuert etwas an und fällt kochend mit Ammoniak.

Ein organisches Reagens auf Morphin fand Lafargue (Rep. 16. S. 106) daran, daß, wenn man eine Morphinsolution mittelst einer Lanzette oder Impfnadel auf dieselbe Weise einimpft, wie man die Kuhpocken einzuimpfen pflegt, schon nach anderthalb Minuten eine kleine Papula mit rosenrothem Hofe entsteht, begleitet von leichtem Jucken nebst etwas Hitze. In Zeit von 24 Stunden ist aber alles wieder verschwunden. Jedes morphinhaltige Präparat zeigt dieselbe Erscheinung nach Verhältniß seines Gehalts, welcher sich bei 2000facher Verdünnung noch wirksam zeigt. Der Saft von Papaver Rhoeas und P. dubium bewirkt bei der Einimpfung die genannte Erscheinung nicht, wonach man schließen kann, daß diese Papaverspezies kein Morphin enthalten.

Essigsaures Morphin (2. B. S. 298). Kukla (Baumg. Zeitschr. IV. S. 182) gibt zur Darstellung eines reinen essigsauren Morphins folgende Vorschrift: Man rühre fein geriebenes, sehr weißes, krystallisirtes Morphin mit Essigsäure von 1,067 spec. Gew. zu einem steifen Brei an, trockne diesen auf einer flachen Schale in warmer Luft, zerreibe ihn und wiederhole das Verfahren, wenn die Sättigung unvollständig war, mit wenig Essigsäure, wodurch man ein blendendweißes Salz erhalten wird. Wendet man zur Neutralisation des Morphins verdünnte Essigsäure an, so fällt das Präparat immer dunkel gefärbt aus, die Flüssigkeit bräunt sich gegen das Ende der Arbeit, brennt beim Abdampfen leicht an und wird dadurch theilweise zersetzt. Dasselbe findet statt, wenn man die Auflösung des Morphins in Alkohol mit Essigsäure sättigt und die Lösung verdampft; ebenso leidet das Präparat durch Abdampfen Schaden, wenn man die durch Zerlegung des schwefelsauren Morphins mittelst essigsaurer Baryterde erhaltene wasserhelle Lösung des essigsauren Morphins zur Trockne verdunstet. Die Färbung ist um so stärker, wenn das angewandte Morphin narkotinhaltig war. — Um schnell ein reines und selbst krystallisirtes essigsaures Morphin darzustellen, soll man nach Kukla folgende Vorschrift befolgen: Man erhitze reines, weißes, krystallisirtes, fein zerriebenes Morphin mit der 5 bis 6fachen Menge Alkohol von 0,840 zum Sieden, setze so lange concentrirte Essigsäure von 1,039 zu, bis bei öfterem Umschwanken des Kolbens alles gelöst und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das essigsaure Morphin durch das 6fache Volum Äther als blendendweißes Pulver ausgefällt, oder man übergießt die alkoholische Flüssigkeit in einem Cylinderglas vorsichtig mit Äther, wo sich dann das essigsaure Morphin allmählig in weißen, fast durchsichtigen Säulen ausscheidet. Dieses essigsaure Morphin ist bei Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser völlig löslich. Den Erfahrungen von Merk zufolge (Ann. d. Pharm. 24 S. 46) liefern beide Methoden ein essigsaures Morphin, welches um so mehr reines Morphin enthält, je länger man austrocknete oder je weniger man Äther anwendete. Ist das Morphin narkotinhaltig, so wird das Narkotin von der concentrirten Essigsäure mitaufgelöst. Löst man reines essigsaures Morphin in Alkohol und übergießt die Lösung mit Äther, so reagirt nach einiger Zeit

der Äther sauer und der Niederschlag sowohl als die an den Wänden befindlichen Krystalle sind reines Morphin. Es ist daher nach Merk zweckmäßiger, man rührt das Morphin mit Wasser an und setzt vorsichtig verdünnte Essigsäure zu, bis dieselbe nach längerer Berührung nichts mehr löst; die filtrirte narkotinfreie Lösung wird in flachen Gefäßen bei 30—40° R. verdunstet, was man durch Luftzug u. s. w. möglichst beschleunigt. Das Produkt bildet weiße, seidenglänzende, blumenkohlartig angehäufte, feine, in Wasser ohne Essigsäurezusatz lösliche Krystalle.

Oxy-Morphium oder Extractivstoff-Morphium nennt Sertürner (s. Ann. d. Pharm. 29. S. 222. 1839) den in vielem Wasser auflöslichen (harzartigen) Extractivstoff des Opiums, welcher den wirksamen Bestandtheil des Rückstandes ausmacht, den das Opium nach Abscheidung seiner Hauptbestandtheile zurückläßt. Dieser Körper besitzt häufig Spuren der Alkalität und kommt in seiner Wirkung mit dem Opium überein, ja er scheint dieses noch zu übertreffen, vermehrt sich ausserdem auch in dem Maße, in welchem die Opium-Extraction dem Einfluß der Luft und der Wärme (beim Abrauchen) ausgesetzt bleibt, wobei aber das Morphium immer mehr verschwindet. Man hat daher allen Grund, diese Substanz als eine Verbindung des Morphiums mit oxydirtem Extractivstoff zu betrachten. Da die Zerlegung dieser Verbindung auf dem bekannten chemischen Wege nicht möglich ist, in ihr aber das Morphium oft schwach vorwaltet und sie daher gleich den schwachen Salzbasen mit den Säuren Verbindungen eingeht, welche durch Alkalien leicht zerlegt werden können; da ferner dieser etwas harzige Extractivstoff des Opiums auf den thierischen Körper eigenthümlich (ähnlich wie Morphium), aber dem Opium zunächst stehend, wirkt; so glaubt Sertürner, selbigen als eine neue Art aus Morphium und Extractivstoff zusammengesetzte schwache Pflanzenbase betrachten zu müssen, welcher er den oben genannten Namen ertheilt hat.

Diese Substanz (Oxy-Morphium) läßt sich sogar künstlich darstellen, wenn man eine Mischung aus einer wässerigen Extractivauflösung mit einer alkoholischen Morphium-Solution abraucht, mit Ammoniak fällt, den Präcipitat in der braunen, mit Essigsäure versetzten Solution wieder auflöst und dieses Verfahren wiederholt. Es ist auch bekannt, daß die Extractivstoff-, Farbstoff-, Gerbstoff- und Harz-Arten (die von Sertürner früher sogenannten mindermächtigen Säuren) auf solche Weise überall die Alkaloide oder Pflanzenbasen verlarven.

Es gibt nach Sertürner 2 Wege, das Oxy-Morphium (Extractivstoff-Morphium) aus dem Opium zu scheiden: erstens, indem man die zur Extractdicke verdunstete Opium-Solution mit kaltem Wasser mischt, oder den bekannten Extractivstoff, welcher nach Abscheidung aller wirksamen Bestandtheile vom Opium übrig bleibt, in vielem kochenden Wasser oder Essigsäure auflöst und auf die angeführte Weise durch Wasser oder Ammoniak scheidet. Zur Darstellung des Extractiv-Morphiums erschöpfe man das Opium durch

wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser bis dahin, daß Farbe und Geschmack dieses verrathen; hierauf übersättige man die heiße Flüssigkeit mit Ätzammoniak und lasse das Ganze 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen. Die abgeschiedene krystallinische Masse wird, nachdem sie 2 bis 3mal mit ganz wenig Wasser ausgekocht ist, nebst dem vom Auskochen des Opiums übrig gebliebenen Rückstande auf die bekannten Alkaloide benutzt. Die erhaltene Flüssigkeit rauche man hingegen bis zur flüssigen Extractdicke ab, lasse nochmals (einige Wochen) krystallisiren, mische das abgelaufene Extract mit Alkohol und stelle die erhaltene Solution einige Tage in Ruhe, destillire hierauf den Alkohol ab und hebe das erhaltene Extract unter obigem Namen auf. Beide Rückstände, welche die neuen Alkaloide, Morphium, Gummi und meconsaures Ammoniak ꝛc. enthalten, werden auf die bekannte Weise benutzt. Will man die, Sertürner's Versuchen zufolge, höchst giftige Meconsäure entfernen, so geschieht dieß dadurch, daß man die alkoholische Solution vor dem Abrauchen mit essigsaurem Baryt präcipitirt.

Nur eine Opiumsorte (bessere türkische?) besitzt die Eigenschaft, daß das daraus durch wiederholtes Kochen mit Wasser gewonnene und zur Consistenz eines Breis eingedickte Extract beim Zusatz von kaltem Wasser gerinnt und die oben erwähnte harzige, basische Verbindung fallen läßt; allein es gibt Opiumsorten, welche nach Abscheidung aller Alkaloide und der Meconsäure ein Extract von großer Wirksamkeit liefern, ohnerachtet ihm jene basische Beschaffenheit und die Schwerauflöslichkeit in kaltem Wasser fehlt; daher auch ein solches durch Auskochen gewonnene Extract nicht gerinnt, wenn man kaltes Wasser zusetzt.

Die Natur schwankt, wie sich Sertürner ausdrückt, in ihren organischen Gebilden überall, Maaß und Gewicht spottend, und so sieht man auch hier, daß das Alles von Wohnort, von klimatischen und andern individuellen Verhältnissen abhängt und daß es somit auch verschiedene Arten von Extractivstoffmorphium gibt. Man kann sagen, daß in ihm bald der Extractivstoff, bald das Morphin vorwalte. Es ist daher auch die Wirkung des Extractivstoffmorphiums nicht immer ganz dieselbe, doch ist dieselbe so gering abweichend, daß sie in der Praxis kaum bemerkt werden wird, wenn das gebrauchte Opium der besten Sorte angehört.

Übrigens ersieht man auch, daß der Morphingehalt kein Prüfstein für die Güte des Opiums ist. Denn es ist ein höchst wirksames Opium ohne darstellbares Morphium denkbar, wenn z. B. sein ganzer Morphingehalt nicht an eine Pflanzensäure, sondern an Extractivstoff gebunden ist.

Phosphorus (2. B. S. 351). Vorzüglich schöner weißer Phosphor wird erhalten, wenn man nach Böttger's Angabe (Journ. d. Ch. 15 S. 502) zu 1 Theil unter 80 PC. Alkohol befindlichem Schwefelkohlenstoff 6—10 Theile gewöhnlichen Phosphor bringt, welcher damit eine dünnflüssige Masse bildet, auf der die unauflösliche rothe oder weiße Phosphordecke schwimmt. Nach der Auflösung setzt man eine dem Phosphor und Schwefelkohlenstoff

ohngefähr am Gewicht gleichkommende Menge Ätzkali zu und erhitzt bis zur vollkommenen Auflösung der rothen oder weißen Decke und bis der Schwefelkohlenstoff in Kohlenschwefelwasserstoffsäure umgewandelt ist. Der so erhaltene Phosphor wird mit Wasser gewaschen, dann mit einer Auflösung von Ätzkali in Alkohol gekocht und nochmals mit Wasser gewaschen. Er ist schneeweiß, je nach dem langsamern oder schnellern Abkühlen bisweilen auch wasserhell, und läßt sich unter Alkohol oder Äther an einem dunklen Ort unverändert aufbewahren.

Es ist S. 358 erwähnt worden, daß einige ätherische Öle die Eigenschaft besitzen, einer Lösung des Phosphors in fetten Ölen die Leuchtkraft zu benehmen. Diese Wirkung äußern nach Böttger fast alle ätherischen Öle und alle Ätherarten, welche specifisch leichter als das mit Phosphor versetzte leuchtende fette Öl sind, sie benehmen demselben durch Hinzutröpfeln weniger Tropfen die Leuchtkraft größtentheils vollkommen. Diejenigen ätherischen Öle aber, so wie alle Säuren, Wasser u. s. w., welche spezifisch schwerer sind als das phosphorescirende Öl, bringen diese Wirkung nicht hervor. Es läßt sich daher annehmen, daß nur in dem Fall das Leuchten verschwindet, wenn sich entweder eine äußerst feine Schicht des leichten ätherischen Öls oder Äthers auf der Oberfläche des phosphorescirenden fetten Öls bildet, und somit durch diese die atmosphärische Luft gänzlich abgeschnitten erscheint, oder wenn die hinzugetröpfelte Flüssigkeit von der Art ist, daß die von ihr aufsteigenden Dämpfe wegen ihrer großen Flüchtigkeit gleichsam eine Scheidewand zwischen dem phosphorescirenden Öl und der in dem übrigen Raum des Glases befindlichen atmosphärischen Luft bilden. So ist ein einziger Tropfen Schwefelkohlenstoff (der zwar specifisch schwerer als alle fette Öle, aber außerordentlich flüchtig ist, hinreichend, die Leuchtkraft des fetten Öls vollkommen aufzuheben. — Phosphor in Kampherspiritus erhitzt, geht keine Verbindung mit Kampher ein, auch nicht wenn letzterer, in Schwefelwasserstoff aufgelöst, mit fein gekörntem Phosphor zusammengebracht wird.

Phosphoroxyd (S. 360) erzeugt sich nach Le Verrier unter vielen Umständen. Identisch in seiner Zusammensetzung wird es erhalten, wenn man in einen Ballon ein wenig Phosphorchlorür, hierauf in kleine Stücke zerschnittenen abgetrockneten Phosphor in hinreichender Menge bringt, so daß auf dem Boden eine zwei Centimeter dicke Lage entsteht, dann so viel Phosphorchlorür hinzufügt, daß der Phosphor ganz mit Flüssigkeit bedeckt ist, und nun den Ballon dem Zutritt der Luft aussetzt. Nach längerer oder kürzerer Zeit wird sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke weiße Kruste von phosphatischer Säure, und unter dem Phosphor eine gelbe, an dem Phosphor und dem Boden des Ballons anhängende Materie, aus Phosphorsäure und Phosphoroxyd bestehend, gebildet haben, worauf man das Phosphorchlorür abgießt, die Phosphorstücke, die unter sich und am Boden des Ballons adhäriren, ablöst, und sie nach und nach in kaltes Wasser fallen läßt, welches durch die Auflösung des phosphorsauren Phosphoroxyds eine gelbe Farbe annimmt und, durch Filtriren von dem suspendirten Phosphor befreit, voll-

kommen klar erscheint. Wird nun diese Flüssigkeit bis 80° erhitzt, so zersetzt sich das phosphorsaure Phosphororyd in Phosphorsäure und in Phosphororydhydrat, welches sich am Boden als eine flockige, gelbe, sehr zertheilte Materie ansammelt. Man wäscht letztere mit heißem Wasser aus und trocknet sie in einer Porcellanschale über Schwefelsäure, wobei sie sowohl das anhängende Wasser als auch ihr Hydratwasser verliert und als völlig reines Phosphororyd zurückbleibt. Das Phosphororyd erscheint pulvrig, von zeisiggelber Farbe, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und schwerer als Wasser. In dem Augenblick, wo es aus dem leeren Raum genommen wird, hat es weder Geruch noch Geschmack; es kann in trockner Luft unverändert aufbewahrt werden, in feuchter Luft säuert es sich aber langsam unter Verbreitung eines schwachen Geruchs nach Phosphorwasserstoffgas; im Dunkeln leuchtet es nicht. Erhitzt man es, bei Ausschluß der Luft, auf 300, so nimmt es eine rothe Farbe an; über dem Siedpunkt des Quecksilbers zersetzt es sich rasch in überdestillirenden Phosphor und zurückbleibende Phosphorsäure. An der Luft hält es eine sehr hohe Temperatur aus, sich erst dann entzündend, wenn sich Phosphor daraus zu entbinden anfängt. Gegen mächtige Basen verhält es sich wie eine Säure. Das Phosphororyd ist aus 4 At. Phosphor und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt.

Das Seite 360 beschriebene rothe Phosphororyd unterscheidet sich von dem gelben Oxyd dadurch, daß es sich nicht wie jenes mit Alkalien verbindet. Wahrscheinlich rührt dieser Unterschied daher, daß man das rothe Oxyd einer hohen Temperatur aussetzen muß, um den dabei befindlichen überschüssigen Phosphor zu entfernen, denn auch das gelbe Oxyd verliert die Eigenschaft sich mit den Basen zu verbinden, wenn es längere Zeit erhitzt wird. Bereitet man ein rothes Oxyd ohne Anwendung einer höhern Temperatur dadurch, daß man Phosphor in einer dünnen Schicht auf einer Platte ausbreitet und anzündet, so besitzt dasselbe nach dem Waschen und Trocknen alle Eigenschaften des gelben Oxyds. — Da der Phosphor vom Schwefelkohlenstoff sehr leicht aufgelöst wird, das Phosphororyd aber darin unlöslich ist, so läßt sich das durchs Verbrennen des Phosphors erhaltene Oxyd durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff von Phosphor reinigen.

Wie im 1. B. S. 184 erwähnt wurde, bildet sich bei Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure anfangs nur phosphorige Säure, denn die entstandene Flüssigkeit reduzirt eine Sublimatauflösung zu Calomel; daß aber die phosphorige Säure so lange neben einem unzersetzten Antheil Salpetersäure bestehen kann, ohne von diesem zu Phosphorsäure oxydirt zu werden, scheint, wie Schönbein und Buchner (Rep. No. 16 S. 215. Journ. f. Ch. 16 S. 121) vermuthen, daher zu kommen, daß die phosphorige Säure in dieser Flüssigkeit mit einer der Säuren des Stickstoffs zu einer Doppelsäure chemisch verbunden ist, welche sich erst bei einer gewissen Concentration und Temperatur oder bei einem gewissen Wassergehalt zersetzt, wie etwas Analoges bei der sogenannten schwefelsauren salpetrigen Säure stattfindet.

Schwefel und Phosphor (2. B. S. 365). Die neuen Erfahrungen von Böttger über die Verbindung des Phosphors mit Schwefel sind bei Artikel Sulphur (2. B. S. 646) mitgetheilt worden.

Pigmenta (2. B. S. 368). Nach Berzelius (Jahresber. 17. S. 300) ist die gelbe Farbe der Blätter im Herbste ein Produkt von verändertem Blattgrün, wiewohl sie sich nicht wieder in Grün zurückführen läßt. Sie ist ein dunkelgelbes, schmieriges Fett, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, verseifbar und in seinen Auflösungen durch Licht leicht zu bleichen. Die rothe Farbe des Laubs ist dagegen von ganz anderer Art. Sie gehört zu denselben Pflanzenfarben, wie die der rothen Beeren, ist löslich in Wasser und Alkohol, extractartig, wird durch Alkalien grün, aber nicht blau. Macaire Prinsep's Meinung, daß die gelbe und rothe Farbe der Blätter im Herbst nichts anders sey, als eine Modifikation ihres grünen Farbstoffs, welcher durch den Einfluß von Säuren und Alkalien bald gelb, grün oder roth werde, ist demnach unrichtig.

Platina (2. B. S. 389). Nach Kuhlmann (Pharm. C. B. 1839 S. 237) verbrennt ein Gemenge von Ammoniak, Cyan und überhaupt jedes stickstoffhaltigen Gases mit atmosphärischer Luft unter Mitwirkung des Platinschwamms zu Salpetersäure. Dagegen wird Salpetersäure, wenn sie mit Wasserstoffgas gemengt ist, zu Ammoniak verbrannt, oder bei Überschuß von Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak. Essigsäuredampf und Wasserstoffgas geben Essignaphtha. Letztere Reaktion findet noch besser mit Platinmohr statt, während bei der erstern Platinschwamm energischer wirkt.

Platinchlorür-Ammoniak wird erhalten, wenn man Platinchlorid abdampft, dann dasselbe bis zur Austreibung der Hälfte des Chlors erhitzt, hierauf das zurückbleibende grünlichgraue Chlorür in Salzsäureüberschuß kochend auflöst und im Kochen mit Ammoniak in Überschuß zersetzt. — Liebig erwärmt die Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, bis der Geruch der letztern verschwindet, die Flüssigkeit rothbraun erscheint und mit Salmiakauflösung keinen Niederschlag mehr gibt. Ein Überschuß von schwefliger Säure ist zu vermeiden. Die hierauf im Kochen mit Ammoniaküberschuß versetzte Platinchlorürlösung wird trübe und setzt in der Ruhe dunkelgrüne, im Wasser vollkommen unlösliche Krystalle ab. Diese neue Verbindung ist in Wasser völlig unauflöslich und enthält die Elemente von einem Atom Platinchlorür mit einem Äquivalent Ammoniak.

Durch die Zersetzung dieses grünen Platinchlorürammoniaks mit Salpetersäure entsteht ein eigenthümlicher Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, mit allen Säuren krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Wird nämlich dieses Salz mit Salpetersäure erwärmt, so erfolgt schnell eine Einwirkung, es bräunt sich, wird bei fortgesetztem Erhitzen in ein weißes, grob krystalli-

nisches Pulver verwandelt, was sich im zugesetzten Wasser sehr leicht auflöst und ein graues Pulver von reinem, metallischem Platin zurückläßt. Dieses neue Platinsalz zeichnet sich vor allen bekannten Verbindungen durch die Eigenthümlichkeit seines Verhaltens aus, es kann nur mit dem Verhalten der organischen Materien verglichen werden. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Platin, 2 At. Chlor, 6 At. Stickstoff, 12 At. Wasserstoff und 6 At. Sauerstoff (s. Ann. d. Pharmac. 27. S. 241).

Die Salze, welche mit dieser neuen Platinverbindung gebildet werden, sind von Gros am angeführten Ort in den Annalen beschrieben worden. Das übrige Verhalten der mehr erwähnten neuen Platinverbindung zeigt sich den von Zeise entdeckten Platinsalzen (2. B. S. 400) sehr analog. Während aber die in Zeise's Salze vorhandene Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff sich gegen Chlormetalle als Säure verhält, hat die hier beschriebene Verbindung basischen Charakter.

Um Platin auf andere Metalle zu befestigen, hat Melly (s. Journ. d. Ch. 16. S. 232) 3 Verfahrungsarten beschrieben. Das erste dieser Mittel ist der Druck, vermittelst dessen man Platin mit dem Kupfer oder Messing vereinigt, wo ein festes Anheften dadurch bewirkt wird, daß die zwischen den beiden Platten befindliche Luft herausgetrieben wird. Das Anhaften findet zwischen den beiden Platten auf ihrer ganzen Oberfläche statt und beide Stücke verbinden sich vollkommen mit einander. Das 2te Verfahren besteht in Anwendung eines auf folgende Weise darzustellenden Amalgams: Platinschwamm, der bei niedriger Temperatur bereitet worden, wird ein wenig zwischen den Fingern zerdrückt, durch ein seidenes Sieb gesiebt und in einem reinen eisernen Mörser mit Quecksilber zusammengerieben, wobei man den Boden des Mörsers gelinde erwärmt und das Gemenge eine halbe Stunde lang unter einer gut ziehenden Esse erhitzt. 100 Theile Quecksilber auf 5—10 Th. Platin geben ein weiches, teigartiges Amalgam, in welches sich der Finger leicht eindrücken läßt; durch ein Stück Gemsenleder läßt sich ein Theil Quecksilber herausdrücken. Silber und Messing lassen sich mittelst dieses Amalgams leicht mit einem Platinüberzug bedecken, während Eisen und Kupfer das Amalgam durchaus nicht annehmen wollen. Indessen verursacht diese Arbeit doch viele Schwierigkeiten. — Die 3te Methode, auf dem nassen Wege Metalle mit Platin zu überziehen (2. B. S. 403), ist die beste. Man löst Platin in Königswasser, aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereitet, auf, neutralisirt die freie Säure der Auflösung mit allmählig tropfenweise zugesetzter kohlensaurer Natrumlösung, von letzterer so viel beifügend, bis die Flussigkeit nach einem Kochen von einigen Minuten nur schwach alkalisch reagirt und trübe wird. Man verdünnt sie dann mit etwa dem 10fachen ihres Volumens Wasser oder mit so viel, bis die rothbraune Farbe der Auflösung in eine blaß orangegelbe übergeht. Alsdann wird sie bis auf 60° erhitzt, worauf man die Metalle, welche man mit Platin zu überziehen wünscht, einige Augenblicke, nachdem sie vorher gut polirt

worden sind, in selbige eintaucht, wo sich der metallische Absatz über die ganze eingetauchte Oberfläche verbreitet. Dauert die Berührung längere Zeit, so setzt sich das Platin als Pulver ab und nimmt, indem es abfällt, auch das, welches anhaftete, mit sich. Das Metall wird nun in reinem Wasser gewaschen, schnell abgetrocknet und mit trocknem Leder abgerieben. Es ist, seine Gestalt sey, welche sie wolle, dann ganz mit Platin überzogen und mit Glanz versehen. Indessen haftet auch hier das Platin nicht fest genug und widersteht den Säuren nicht in die Länge.

Plumbum (2. B. S. 412). Das Blei nimmt an Härte bedeutend durch Umschmelzen zu, was darin seinen Grund zu haben scheint, daß sich ein Theil des beim Schmelzen entstehenden Oxyds mit dem Metall vermischt. Je mehr das Metall beim Schmelzen abgeschäumt wird, desto härter und unreiner wird das zurückbleibende Blei. Soll das Blei bei Operationen, wo es anhaltend im Schmelzen bleiben muß, seine Weichheit und Geschmeidigkeit behalten, so darf es nicht gerührt werden und es ist gut, seine Oberfläche mit einer Schichte Kohlenpulver und das Gefäß mit einem Deckel zu versehen, während das Blei durch einen gußeisernen Krahnen abgelassen wird.

Verhalten des Bleis zu Wasser. Zu dem im 2. B. S. 416 erwähnten Verhalten des Bleis zu Wasser ist noch hinzuzufügen, daß, wenn das Wasser neben schwefelsauren Salzen auch Ammoniaksalze aufgelöst enthält, wie fast alles in Städten und Dörfern vorkommende Brunnenwasser, es ebenfalls Bleioxyd aufzunehmen vermag.

Oxydationsstufen des Bleis (2. B. S. 414). Ein Bleisuperoxydul, bestehend aus 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, wird erhalten, wenn der aus Bleizucker durch Ätzlauge erhaltene und wohl ausgewaschene Niederschlag in Kali aufgelöst, und diese Auflösung mit kaltem, kalkfreiem, chlorigsaurem Kali oder Natrum vermischt wird. Nach einer Weile beginnt ein gelbes, allmählig röthlich werdendes Oxyd niederzufallen, welches nach dem Waschen ein feines, nicht krystallinisches, rothgelbes, hartnäckig hygroscopisches Wasser zurückhaltendes Pulver darstellt. Oxalsäure und Ameisensäure werden davon mit Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure scheiden Superoxyd daraus ab, concentrirte Salzsäure bildet damit für einen Augenblick ein lösliches gelbes Chlorid, welches bald darauf in Chlorblei und Chlorgas zersetzt wird.

Durch Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds mit Ammoniak erhält man nach dem Verhältniß der Temperatur und der Verfahrungsweise verschiedene Resultate; es lassen sich nämlich dadurch das 3fach basische Salz (s. S. 765), das Oxydhydrat und das wasserfreie Oxyd, alle 3 im krystallisirten Zustande, gewinnen. Gießt man kalt die Auflösung des neutralen oder des dreifach-basischen essigsauren Bleioxyds in einen großen Überschuß von reinem, flüssigem Ammoniak, so bringt jeder Zusatz einen weißen, undurchsichtigen, pulverförmigen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor.

Zu gleicher Zeit kann man aber auch Krystalle von wasserfreiem Oxyd und Oxydhydrat erhalten, wenn man in der Wärme einen Überschuß von Ammoniak auf das neutrale Bleisalz einwirken läßt. Man setze zu 100 Volumen kochendem Wasser 4 Volum. einer bei + 30° gesättigten Auflösung von neutralem Essigbleisalz und mische dann das Ganze mit 45 Volum. Ammoniak; es werden sich bald eine Menge glänzender gelblichweißer Blättchen ausscheiden, welche sich mannigfach gruppiren; zugleich aber fallen kleine weiße Körner nieder, welche sich oft zu Zwillingen vereinigen und in der That Krystallisation und Eigenschaften des erwähnten Bleioxydhydrats zeigen. Jene glänzenden Blättchen können durch Schlämmen leicht von letzterem getrennt werden. Nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser, Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Vacuo erscheinen sie gelblichsilberweiß und metallglänzend, vollkommen durchsichtig. Sie sind als reines wasserfreies Bleioxyd anzusehen.

Bleiglätte (2. B. S. 218). Anthon fand in mehreren Sorten von Bleiglätte einen Gehalt von Antimonium. Dasselbe wird darin entdeckt, wenn man feingepulverte Glätte so lange mit Salpetersäure kochen läßt, bis sich nichts mehr darin auflöst, den Rückstand mit Salzsäure einige Minuten kocht und in die filtrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, wo, wenn Antimon vorhanden ist, ein orangerother Niederschlag (Schwefelantimon) erfolgt.

Chlorblei (2. B. S. 424). Nach Wittstein wird das Chlorblei am besten so dargestellt, daß man Bleizucker in der 3fachen Wassermenge löst, durch Salzsäure im Überschuß fällt, den Niederschlag aufs Filter bringt, ablaufen läßt und bei gelinder Wärme trocknet. Man vermeidet dabei das beschwerliche Auswaschen, welches bei Anwendung eines salzsauren Salzes als Fällungsmittel statt finden muß.

Chemische Ermittlung des Bleis. Bei Vergiftungen mit Bleipräparaten wird man wohl stets nur mit Bleizucker, den Bleiglätten (Bleiglätte, Mennige) und dem Bleiweiß zu thun haben. Die vorbereitenden Versuche mit dem Löthrohr (2. B. S. 415) führen bei den Bleipräparaten direkt zur Entdeckung des Metalls. Das gebildete Bleikorn läßt sich sehr leicht platt hämmern, ohne im geringsten spröde zu seyn. Hat man mit einem auflöslichen Bleisalz zu thun (die Glätte und das Bleiweiß kann man in Essig- oder Salpetersäure auflösen), so werden die S. 415 angeführten Reagentien die Gegenwart des Bleies untrüglich nachweisen.

Mit den meisten organischen Stoffen gehen die Bleisalze schwer- oder unlösliche Verbindungen ein, diese aber sind leicht in Säuren und besonders in Salpetersäure löslich, und aus den Lösungen wird gewöhnlich durch die gewöhnlichen Prüfungsmittel das Blei ganz charakteristisch nachgewiesen. Wenn aber die zu prüfende Flüssigkeit dickschleimig und sehr gefärbt ist oder

auch feste und breiartige, organische Substanzen beigemengt enthält, so wird sie nach Duflos (Handb. d. pharm. ch. Praxis 2. B. S. 280) mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, reine Salzsäure bis zur starken sauren Reaktion zugesetzt, das Gemeng hierauf in einer Porcellanschale über der Alkohollampe ½ Stunde lang unter Umrühren gekocht, indem man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt, und endlich durch Leinwand geseiht. Das Durchgeseihte wird abermals bis zum Kochen erhitzt, dazu ¼ so viel chlorsaures Kali zugesetzt, als man anfänglich Salzsäure angewandt, mit dem Kochen so lange fortgefahren, als noch Chlor entweicht, der Rückstand mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, mit Ätzlauge in Überschuß versetzt, das Gemisch erhitzt, filtrirt und endlich in das alkalische Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet. Entsteht hiebei ein schwarzer Niederschlag, so ist er auf einem Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, dann das Filter mit einem Glasstabe zu durchstechen, der Inhalt desselben in einem kleinen Kolben zu spülen, das Wasser möglichst abzugießen, den Rückstand über der Lampe zu erhitzen und so lange Salzsäure zuzusetzen, bis alles aufgelöst ist. Man hat nun eine Auflösung von Chlorblei, worin nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure das Blei durch die angeführten Reagentien nachgewiesen werden kann.

Resinae, Harze (2. B. S. 458). Bei der Zersetzung des Fichtenharzes in den Cylindern der Harzgasapparate bei Rothglühhitze bilden sich außer dem entweichenden Kohlenwasserstoffgas mehrere sehr wasserstoffreiche Produkte, die von Pelletier und Walter näher beschrieben worden sind (s. Ann. d. Pharm. B. 28. S. 295). Das hierzu angewandte Harz kommt unter dem Namen trockner Schiffstheer (brai sec) im Handel vor; es stammt von Pinus maritima ab. Das rohe, den Kohlenwasserstoff begleitende Öl beträgt etwa 30 PC. des angewandten Harzes. Das dunkelbraune Öl wird in einer großen Blase destillirt und die Produkte nach der Temperatur theilweise aufgefangen. Das erste Produkt, von den Fabrikanten flüchtige Essenz (vive essence) genannt, geht von 130—160° über, dann folgt bei 280° ein Öl, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit huile fixe genannt wird; in der Zwischenzeit der Erzeugung beider Öle sublimirt etwas Naphthalin. Während der Destillation des fixen Öls steigt die Temperatur bis 350°, dann geht ein neuer, bräunlich-schwarzer oder blauer Körper über, der den Namen fette Materie (matière grasse) führt. In der Blase bleibt eine glänzende Kohle.

Die flüchtige Essenz ist bernsteinroth, von starkem Geruch und sauer reagirend. Durch Destillation in einem Ölbade läßt sie sich in 4 Substanzen zerlegen, nämlich in 2 durch ihren Siedpunkt verschiedene, flüchtige Öle, in Naphthalin und in eine kleine Menge einer theerartigen Masse. Aus dem flüchtigern, bei 130—160° destillirbaren Öle wird durch oft wiederholte Behandlung mit Vitriolöl und Kalilauge eine sehr leichte Flüssigkeit erhalten, welche nach 3maliger Destillation über Kalium sich auch damit nicht verändert. Sie

hat den Namen Retinaphtha erhalten. Sie ist vollkommen klar, von angenehmem Geruch, das Licht stark brechend und selbst bei — 20° noch nicht fest werdend. Man kann sie ansehen als aus 14 At. Kohlenst. und 16 Wasser bestehend. Durch Einwirkung von Chlorgas auf Retinaphtha entsteht eine ölige, dichte, gelbbraune Flüssigkeit von starkem, meerrettigartigem Geruch, deren Dampf stark zu Thränen reizt.

Die andere bei der Destillation der flüchtigen Essenz bei einer höhern Temperatur erhaltene ölige Flüssigkeit ist mit dem Namen Retinyl bezeichnet worden. Um das Retinyl rein zu erhalten, muß man es mehremale destilliren, die ersten und flüchtigen Antheile (Retinaphtha) entfernen, das so erhaltene Produkt öfters mit Schwefelsäure und Ätzlauge behandeln und dann über Schwefelsäure destilliren. Als letztes Reinigungsmittel wird Kalium angewendet.

Das Retinyl ist vollkommen klar und durchsichtig; am Lichte unveränderlich, erst bei 150° siedend und ohne Rückstand destillirend. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphtha, der Geschmack viel stechender, etwas bitter. Es soll aus 18 At. Kohlenst. und 24 Wasserst. bestehen

Das mit dem Namen huile fixe bezeichnete brenzliche Produkt ist bräunlichgrün, an den Rändern blau, opalisirend und gewöhnlich trübe. Filtrirt man es durch Gyps, setzt es dann dem Sonnenlicht aus und behandelt es noch mit Ätzlauge, so kann es zu Malereien an Gebäuden verwendet werden. Es ist aber noch verunreinigt durch Essigsäure, eine bituminöse Substanz, Retinaphtha, Retinyl und eine besondere krystallinische Materie. Wird es durch Behandlung mit Vitriolöl und Ätzlauge (wie oben angegeben) von allen diesen Stoffen befreit, so bildet es einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, der seiner ölartigen Beschaffenheit halber den Namen Retinol erhielt. Dasselbe siedet bei 238 und zersetzt sich dabei zum Theil, ist klar, ölartig und bringt auf Papier einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fettfleck hervor. Es ist wahrscheinlich aus 8 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff zusammengesetzt.

In dem mit dem Namen fette Substanz bezeichneten Destillationsprodukt des rohen Öls ist ein neuer Körper vorhanden, welchen die Verf. Metanaphthalin nennen. Dasselbe läßt sich darstellen, wenn man zuerst durch gelindes Kochen die flüchtigen Kohlenwasserstoffe austreibt, wo es dann bei verstärktem Feuer als eine weiße oder pomeranzengelbe, wachsähnliche Materie übergeht, welche durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fließpapier, Auflösen in starkem Alkohol und wiederholte Behandlung der daraus erhaltenen Krystalle mit Vitriolölöl rein erhalten wird. Die Reinheit desselben ist daran zu erkennen, daß es die Schwefels. in der Kälte nicht mehr färbt. — Das Metanaphthalin ist weiß, krystallinisch, ohne Geschmack, von schwachem, dem des Wachses ähnlichem Geruch, bei 67° schmelzend und bei 325 siedend. In Wasser ist es unlöslich, leicht in kochendem Alkohol und Äther löslich und aus ersterem in Lamellen herauskrystallisirend. Steinöl, Terpentinöl und die vorbeschriebenen Kohlenwasserstoffe sind die besten Auf-

lösungsmittel. Es ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus 93,88 Kohlenstoff und 6,75 Wasserstoff.

Resina Jalappae (2. B. S. 475). Geisler (Arch. d. Ph. 13. S. 221) extrahirt die Jalappenwurzel mit heißem Wasser, indem er 64 Unzen unzertheilte Wurzeln in einer mit einem Deckel versehenen Büchse mit so viel Wasser übergießt, daß die Wurzeln davon bedeckt werden, die Büchse mit Inhalt sodann der Einwirkung des gewöhnlichen Beindorf'schen Dampfkochapparats aussetzt, bis die Wurzeln ganz weich geworden und mit Wasser ganz durchzogen sind, was beim Zerschneiden einer einzelnen Wurzel sogleich zu erkennen ist. Es reichen dazu wenige Stunden hin. Man kann auch in Ermanglung eines Dampfkochapparats die Wurzeln in einem Kessel so lange mit Wasser kochen, bis sie die angeführte Beschaffenheit erlangt haben. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen und die Wurzeln werden stark ausgepreßt und sogleich zerschnitten. So vorgerichtet werden sie ungetrocknet mit so viel Alkohol übergossen, daß dieser sie bedeckt, 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abgepreßt und mit dem Rückstand dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Mit den filtrirten Tinkturen wird dann wie gewöhnlich verfahren. Man erhält aus der angegebenen Menge Jalappenwurzel 9 Unzen oder 14 PC. Harz von gelbbrauner Farbe. Bei dieser Verfahrungsweise wird das sonst nöthige lange Auswaschen des Harzes mit Wasser umgangen, auch weniger Alkohol zur Ausziehung des Harzes gebraucht, und der durch Destillation wieder gewonnene Alkohol ist fast ganz ohne Geruch.

Mouchon (s. Arch. d. Pharm. 13. S. 223) hat die Verdrängungsmethode auch auf die Darstellung des Jalappenharzes angewendet und sehr genügende Resultate erhalten. Man bringt in einen großen Glastrichter, in dessen Röhre man etwas Baumwolle stopft, zuerst 250 Grammen kurz vorher völlig ausgetrocknete Thierkohle, schüttet auf dieselbe ein Gemenge von 500 Grammen feingepulverter Jalappe, die mit 500 Grammen ebenfalls frisch getrockneter Thierkohle gemischt worden ist, und bedeckt die plattgedrückte Oberfläche mit einem Metallsieb; man gießt nun Alkohol auf, so daß das Abtröpfeln nicht unterbrochen wird, bis man 500 Gramm. Alkoholat erhalten hat, und treibt die letzten Antheile desselben durch Wasser aus. Durch dieses Verfahren ist die Wurzel an Harz fast völlig erschöpft, wie schon aus der schwachen Färbung der letzten Flüssigkeit hervorgeht. Das Harz, welches mit 1000 Gramm. Wasser präcipitirt wurde, war völlig rein, nur leicht gefärbt, vor dem Pulvern von einem harzigen Ansehen, gepulvert völlig weiß. Es soll noch einmal so stark wirken als das Harz des Handels.

Nach Jahn (Ann. d. Pharm. 28. S. 94) färbt das aufs sorgfältigste bereitete Jalappenharz den Äther etwas blaßgelb; es läßt sich auch durch letztern die Beimengung des Lerchenschwammharzes, da dieses fast farblos ist, nicht nachweisen. Er fand, der Angabe von Martius widersprechend, daß sich das Jalappenharz selbst bei 50° nicht merklich in Terpentin-

öl löste. Dagegen ist dieses Öl zur Entdeckung von Colophonium und Guajakharz sehr geschickt. Färbt Jalappenharz den Äther stark, so rührt dieß von extractiven Theilen her, welche der bei der Fabrikation im Großen verwendete Alkohol aus dem Holze des Fasses aufgenommen hatte. Bei der Prüfung des Jalappenharzes auf Geigenharz muß man sich stets des rectifizirten Terpentinöls bedienen, indem das nicht rectifizirte Öl, schon für sich abgedunstet, öfters einen kleinen Rückstand von Terpentin oder Colophon gibt.

Der Bernstein (2. B. S. 485) gibt nach Pelletier und Walter unter den verschiedenen Destillationsprodukten unter andern auch eine weiße, krystallinische, kaum in Alkohol und Äther lösliche, mit Vitriolöl eine sehr intensivblaue Farbe annehmende Substanz, deren Formel 3 Kohlenst. und 2 Wasserst. ist. Sie nennen dieselbe Succisteren.

Balsame (2. B. S. 499). Nach Eduard Frémy (s. Journ. f. pr. Ch. 1839 S. 167) bestehen die Balsame im Allgemeinen aus einem Gemenge von mehreren Substanzen, bieten indessen eine ziemlich einfache Zusammensetzung dar. Von den Substanzen befreit, welche nur secundär sind, lassen sie sich als aus einem Gemenge von 2 Substanzen betrachten. Die eine ist flüssig, einem fetten Körper ähnelnd; die andere ist krystallisirbar und besitzt Eigenschaften, die sie dem Bittermandelöl nähern. Die ölige Substanz, welche sich in großer Menge im Perubalsam finden, hat Fremy Cinnamein genannt; sie läßt sich mit dem Olein vergleichen, wird durch Kali verseift, wobei sich Zimmtsäure bildet, während sich zugleich ein anderes Öl, Peruvin, erzeugt, das überdestillirt werden kann. An der Luft verwandelt sich das Öl (Cinnamein) in Harz, welches sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers vom Cinnamein unterscheidet. Von der Einwirkung der Luft, Feuchtigkeit u. s. w. rührt es also her, daß die Balsame, wie wir sie kennen, als ungleichartige Gemische erscheinen. — Wenn man den Balsam in Alkohol von 36° auflöst, die Auflösung aber mit einer Auflösung von Kali in Alkohol vermischt, so schlägt sich eine Verbindung von Harz und Kali nieder, während ein Öl aufgelöst bleibt, welches sich durch Wasserzusatz von der Flüssigkeit scheidet und durch Wiederauflösung in Steinöl reinigen läßt. Die anwesende Zimmtsäure bleibt an das Kali gebunden. — Das Cinnamein ist ein röthlichbraunes, scharf schmeckendes, geruchloses, öliges Fluidum, welches Papier befleckt, schwerer als Wasser, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich und sehr entzündlich ist. Erhitzt man es zum Sieden, so riecht es brenzlich und die Destillationsprodukte zeigen nicht mehr die Zusammensetzung des unveränderten Cinnameins. Es besteht aus ¼ Kohlenst., 65 Wasserst. und 10 Sauerstoff. Durch Behandlung mit Vitriolöl verwandelt sich das Cinnamein augenblicklich in Harz. — Die krystallisirbare Substanz, die in den Balsamen enthalten ist, hat die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs und zeigt alle Eigenschaften desselben. Mit Kali behandelt, verwandelt sie sich unter Wasserstoffgasentwicklung in ein

zimmtsaures Salz; sie ist diejenige Substanz, welche durch ihre Oxydation die Zimmtsäure in dem Peru- und Tolubalsam bildet, die man zeithero fälschlich für Benzoesäure gehalten hatte. Die Balsame, welche wie die Benzoe Benzoesäure enthalten, sind auf dieselbe Weise gebildet wie die übrigen. Es ist immer das Cinnamein, welches den harzigen Theil erzeugt hat, denn man findet zuweilen davon in der Benzoe und die Benzoes. ist durch Oxydation einer dem Bittermandelöl isomerischen Substanz gebildet.

Peruvianischer Balsam (2. B. S. 504). Eine Harzseife entsteht, wenn man nach Richter (s. Journ. f. pr. Ch. 13. S. 161) 4 Th. Perubalsam mit 1 Th. Kalihydrat zusammenschüttelt (nicht zusammenreibt); löst man diese in 2–3 Theilen Wasser auf, so sondert sich nach einigen Stunden ein Öl ab, welches bei 2 Theilen Wasser oben schwimmt, bei 3 Th. Wasser zu Boden sinkt. Das Öl, anfänglich nach Harz riechend, wird durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten fast geruchlos, so daß es nur noch schwach wie Möhren riecht und schmeckt. Bei der Rectification scheint es eine theilweise Zerlegung zu erfahren und hinterläßt einen harten, harzigen Körper. Das destillirte Öl ist etwas dunkler gefärbt; wird es mit Kalilauge ruhig hingestellt, so nimmt es einen Bittermandelölgeruch an, welches mit undestillirtem Öl der Fall nicht ist. Schüttelt man 1 Theil des Öls bei 5° R. mit 2 Th. Alkohol von 76 PC. und läßt absetzen, so kann man das Öl in einen leicht- und schwerlöslichen Theil scheiden; letzterer gesteht bei wiederholter Behandlung zu einem krystallinischen Körper; diesen schwerlöslichen Theil nennt Richter Myroxylin, ersteren, den leichtlöslichen Theil, Myriospermin. Beide geben durch Behandlung mit Ätzkali eine Säure und ein Harz. Die alkalische Flüssigkeit, aus der sich das Perubalsamöl abgeschieden hat, enthält nun: Benzoesäure, Myroxylinsäure, 2 Harze, Myroxin und Perubalsamaroma. — Das Perubalsamaroma ist ein braunes Öl von Vanillegeruch und anfangs beissendem, später mildem Geschmack, welches durch Kali langsam in ein Harz verwandelt wird. — Das Myroxin krystallisirt in Nadeln, die durch Behandlung mit Kohle und Alkohol entfärbt werden können. Es löst sich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe auf.

Saccharum (2. B. S. 515). Der Rohrzucker erleidet wahrscheinlich bei der Weingährung zuerst eine Umänderung in Traubenzucker, bevor er in Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Wird nämlich die Gährung unterbrochen, so findet sich der noch vorhandene Zucker größtentheils in Traubenzucker übergeführt.

Rohrzucker schmilzt bei 180° und verliert erst bei 200° Wasser, wobei er sich zersetzt. Erhitzt man ihn wenig über 180°, so wird er bräunlich, gibt etwas Wasser ab und zerfließt an der Luft. Erhitzt man auf 210—221, aber nicht höher, so bläht sich der Zucker auf, wird schnell dunkelbraun, gibt aber nur Wasserdämpfe, kein permanentes Gas ab; Spuren von Essigsäure und brenzlichem Öl sind in dem Wasser enthalten. Das endliche Produkt ist

eine glänzende, schwarze, in Wasser vollständig mit brauner Farbe lösliche, geschmacklose, der Gährung unfähige Masse, welche, da sie in Alkohol unlöslich ist, leicht von dem noch unzersetzten Zucker und einer zufällig gebildeten, bittern Substanz gereinigt werden kann. Peligot nennt diesen Stoff Caramel, ihn von dem sogenanntem Caromel, gebrannten Zucker (2. B. S. 520) unterscheidend, welcher ein Gemenge desselben mit Zucker ist. Der bei 180° getrocknete Caramel hat eine ganz constante Zusammensetzung, läßt sich aber, da er unschmelzbar ist, sehr schwer verbrennen. Er besteht aus 24 Kohlenst., 36 Wasserst. und 18 Sauerstoff. Erhitzt man Caramel noch höher, so wird wieder Wasser abgegeben; der Rückstand ist unlöslich, enthält aber noch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse 2 : 1. Erst weiterhin tritt auch der Kohlenstoff mit in Wechselwirkung und nun erscheinen die brenzlichen und kohlenwasserstoffigen Produkte, welche man gewöhnlich als die Destillationsprodukte des Zuckers angibt, die aber fast stets die Endprodukte trockner Destillationen stickstofffreier Körper sind.

Krümelzucker (2. B. S. 524). Stärkzucker wird von Alkalien gebräunt, namentlich in der Hitze, selbst von Bleioxyd. Die Auflösung des Stärkzuckers löst viel Kalk-, Baryt- und Strontianerde auf; diese Lösungen färben sich aber mit der Zeit, selbst bei Ausschluß der Luft, gelb. Bleiben diese Lösungen einige Zeit stehen, so erzeugt sich darin eine neue Säure, die, im Vacuo getrocknet, eine gerbstoffähnliche, unkrystallinische, hygroskopische Masse gibt, die sehr sauer schmeckt und lösliche Salze darstellt. Wird die Reaktion durch Wärme unterstützt, so entstehen auch noch andere Produkte, namentlich eine der Japonsäure sehr ähnliche Saure, die sich aber leicht in Alkohol löst, was mit jener der Fall nicht ist. Dann entsteht gleichzeitig ein nicht flüchtiger Stoff, welcher Silbersalz in der Kälte auf so ausgezeichnete Weise reduzirt, wie kein anderer Körper. — Mit Vitriolöl gibt der Stärkzucker eine farblose Auflösung, in der eine saure Verbindung mit Stärkzucker und Schwefelsäure (Stärkzuckerschwefelsäure) enthalten ist. — Stärkzucker wird durch Hitze, wenn er sein Hydratwasser abgegeben hat, ebenfalls in Caramel verwandelt, nur daß dabei viel mehr Wasser entwickelt wird, also auch die Reaktion lebhafter ist.

Kürbißzucker (S. 551). Lüdersdorff hat über die Gewinnung von Zucker aus Kürbissen Versuche angestellt, welche bewiesen haben, daß an eine Benutzung derselben zur Zuckerfabrikation, wie schon der Geschmack dieser Früchte erwarten läßt, gar nicht zu denken sey. Sie lieferten keinen Zucker, sondern Salpeter.

Conserven (S. 534). Für starkwirkende Vegetabilien hat Foy eine neue Form, welche er trockne Conserven nennt, zur medizinischen Anwendung empfohlen. Man zerschneidet das frische Kraut, läßt es etwa 12 Stunden im Dunkeln zwischen Löschpapier liegen und reibt dann einen Theil davon mit 3 Theilen zerstoßenem weißem Zucker im Mörser möglichst vollkom-

men zusammen. Das Gemenge wird in geschwärzten Gläsern mit eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahrt.

Sanguis (2. B. S. 551). Die Zusammensetzung des Bluts der Armvenen, welches man als den Typus des venösen Bluts in seinem einfachsten Zustande nehmen kann, weil das arterielle Blut der Hand kein Sekretionsorgan passirt, ehe es in die Armvene kommt, ist sehr complizirt. — Le Canu (d. chemische Studien über das menschliche Blut) hat 44 Stoffe aufgezählt, die von verschiedenen Chemikern im Blute aufgefunden worden sind; allein die Gegenwart dieser zahlreichen Bestandtheile des Bluts ist für alle nicht gleich erwiesen. Le Canu glaubt daher im normalen, venösen Blut nur folgende 26 als erwiesen anzusehen: 1.) Sauerstoff, 2.) Stickstoff, 3.) Kohlensäure, 4.) Eisen, 5.) Kochsalz, 6.) Digestivsalz, 7.) Salmiak, 8.) schwefelsaures Kali, 9.) kohlensaures Natrum, 10.) kohlens. Bittererde, 11.) kohlensaure Kalkerde, 12.) phosphors. Natrum, 13.) phosphors. Kalkerde, 14.) phosphorsaure Bittererde, 15.) milchsaures Natrum, 16.) die Natrumseife mit fixen, fetten Säuren, 17.) das Salz mit den verschiedenen fetten Säuren, 18.) die fette, phosphorhaltige, dem Gehirne analoge Materie, 19.) Cholesterin, 20.) Serolin, 21.) Fibrin, 22.) Eiweiß, 23.) rothe färbende Materie, 24.) gelbe färbende Materie, 25.) die extractive Materie, 26.) Wasser.

Den rothen Farbstoff des Bluts (S. 553), den Le Canu jetzt statt Globulin Hämatosin nennt, erhält man rein auf die Weise, daß man dem vom Faserstoff befreiten Blut tropfenweise Schwefelsäure zusetzt, bis das braun gefärbte Gemenge zu einer Masse geronnen ist. Diese wird jetzt in etwas Alkohol verbreitet und nun durch Leinwand ausgedrückt, wodurch alles im Blut enthaltene Wasser mitabfließt. Der braune Rückstand wird nun im zertheilten Zustande mit kochendem Alkohol behandelt, wobei man den letzten Antheilen Alkohol etwas Säure zugesetzt, bis sich derselbe nicht mehr färbt. Die alkoholischen Auszüge werden nach dem Erkalten von dem leichten, aus Eiweiß bestehenden Bodensatz abfiltrirt, mit Ammoniak übersättigt, von neuem filtrirt, um den größten Theil des gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und noch etwas Weingeist abzuscheiden; endlich zur Trockne destillirt. Der Rückstand der Destillation, welcher den rothen Farbstoff noch mit salzigen und fettigen Materien verunreinigt enthält, wird nun nach und nach durch Wasser, Alkohol und Äther von allen in diesen drei Flüssigkeiten löslichen, fremden Stoffen befreit und wieder mit Alkohol, der etwa 5 PC. Salmiakgeist enthält, behandelt. Man filtrirt zum drittenmal, verdunstet die Auflösung und der neue, mit destillirtem Wasser gewaschene und hierauf getrocknete Rückstand stellt jetzt den reinen Farbstoff dar.

Das Hämatosin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Wird diesen Flüssigkeiten aber ein Alkali zugesetzt, so erfolgt die Auflösung des Farbstoffs leicht mit blutrother Farbe. Alkohol, der leicht mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist, löst den Farbstoff auch leicht

auf, aber mit brauner Farbe, und wird erst blutroth beim Übersättigen der Säure. Aus der sauren, alkoholischen Lösung wird er durch Wasser völlig gefällt, nicht aber aus seiner Auflösung in ammoniakhaltigem Alkohol. — Mischt man seine saure, alkoholische Auflösung mit einer Auflösung des schwefelsauren Eiweißes in schwachem Alkohol, und setzt man ferner Säure zu, so präcipitirt sich beinahe aller Farbstoff mit dem Eiweiß als schön rothe Flocken, welche mit ammoniakalischem Alkohol nicht mehr entfärbt werden können. Die Substanz, die Le Canu früher unter dem Namen Globulin (S. 555) beschrieben hatte, ist eine Verbindung dieser Art. — Chlor, welches man auf in Wasser zertheiltes Hämatosin streichen läßt, zerstört es. Es fallen weiße Flocken nieder und in der Flüssigkeit geben Reagentien Eisen zu erkennen.

Aus mehreren sorgfältig angestellten Versuchen ging hervor, daß nebst Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nur Eisen und kein anderer Stoff, namentlich nicht Phosphor und Schwefel, einen elementarischen Bestandtheil des auf obige Art dargestellten Hämatosins ausmacht. Es ist daher wohl kein Zweifel, daß die von Berzelius aufgestellte Meinung (S. 557), daß sich das Eisen im Hämatosin im metallischen Zustande befinde, die rationellste sey. Es ist hier mit dem Eisen der nämliche Fall als wie mit dem Phosphor im Gehirnfett, der ebenfalls ein Element desselben mitausmacht.

Das von Denis im Blut gefundene Osmazom, die Extractivstoffe von Berzelius, so wie die schleimig-extractiven Stoffe Marcet's hält Le Canu für identisch. — Freie Olsäure und Margarinsäure hat derselbe im eingetrockneten Serum nachgewiesen. — Die Blutkügelchen bestehen nach ihm aus einer Faserstoffhülle, welche Eiweiß und Farbstoff einschließt, er glaubt jedoch, daß im Serum gar kein Faserstoff gelöst sey. — Um die Blutkügelchen abzuscheiden, läßt L. das ausströmende Blut sogleich in eine zum Theil mit einer gesättigten Auflösung von Glaubersalz gefüllte Flasche treten und schüttelt die beiden Flüssigkeiten vorsichtig zusammen, um nicht die Kügelchen zu zerreißen. Das Gemeng wird einige Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat es sich in 2 Schichten getheilt, von denen die obere flüssig, entweder gar nicht oder nur schwach rosenroth gefärbt, die untere dick und blutroth ist und beim Umrühren eine Menge kleiner kuglicher Körperchen wahrnehmen läßt. — Beim Filtriren geht die Flüssigkeit, ein Gemenge von Serum und Salzlösung, schnell durch das Papier, die Kügelchen bleiben zurück, ein Magma bildend, dessen Farbe oben dem von arteriellem Blut, unten von geronnenem ähnlich ist. Dieses Magma verhält sich gegen die meisten Reagentien wie der gewöhnliche Blutkuchen. Mit siedendem schwefelsaurem Alkohol z. B. behandelt, trennt es sich in Eiweiß und Hämatosin.

Silicia (2. B. S. 585). Der Verbindung der Kiesel- und Kalkerde zum Mörtel ist bereits im 1. B. S. 469 gedacht worden. Pezold sieht die Einwirkung der Kalkerde auf den Sand bei der Anwendung beider Körper

zum Mörtel als eine rein chemische an. Bisher unterschied man nämlich immer zwischen Luftmörtel (mechanischem Mörtel) und dem hydraulischen oder Wassermörtel (chemischen Mörtel, s. am ang. Ort), glaubend, das Vorhandenseyn eines sogenannten Cäments (thonhaltige Substanz) sey durchaus nothwendig, wenn sich hydraulischer Mörtel oder, was dasselbe ist, wenn sich eine chemische Verbindung von Kalk und Kieselerde bilden solle; durch Pezold's Untersuchungen (Journ. d. Ch. 16. S. 91) fällt dieser Unterschied weg (wenigstens in der Theorie), indem es der allgemein angenommenen Definition von hydraulischem Mörtel zufolge keinen Luftmörtel geben kann, sobald in diesem die Bildung von kieselsaurem Kalk nachgewiesen ist. Die gewöhnliche Erklärungsweise der Wirkung des sogenannten Luftkalkes, daß das Kalkhydrat Kohlensäure anziehe, dadurch fest werde und die Sandkörner mit einander verbinde, reicht durchaus für die Fälle nicht aus, wo es gilt, die ungeheuere Festigkeit von Mauerwerk zu erklären, welches entweder sehr alt ist, oder welches an Orten aufgeführt wurde, wo die Kohlensäure nur sparsam Zugang hatte, wie z. B. bei den Grundmauern der Gebäude unter der Erde, woselbst nach langer Zeit immer noch ätzender Kalk in reichlicher Menge gefunden wird. Die Bildung von kohlensaurem Kalk im Mörtel macht, daß er schnell erhärtet, während die Bildung von kieselsaurem Kalk im Mörtel bewirkt, daß er langsam zu festem Stein wird, wobei nicht zu übersehen ist, daß selbst der Quarz derjenigen Steine, welche mittelst des Mörtels verbunden werden, von dem Kalk nach und nach angegriffen wird und somit eine chemische Verbindung der Mauersteine herstellt, die gewöhnlich schwerer durch Brechstange und Pulver überwunden kann, als der mechanische Zusammenhang der einzelnen Theilchen des Mauersteins selbst. Nicht die Alten bauten besser und fester, das Alter nur thut es.

Zur Anfertigung von künstlichen Rubinen (S. 596) verfährt man nach Böttger (Ann. d. Ph. 29. S. 85) am besten so, daß man frisches, gehörig ausgesüßtes, auf die gewöhnliche Weise aus dem Alaun dargestelltes Alaunerdehydrat in einem Uhrgläschen in einer Messerrücken dicken Lage ausbreitet und mit 1 oder 2 Tropfen neutraler oder saurer chromsaurer Kalilösung von mittelmäßiger Concentration befeuchtet, die Masse dann gleichförmig mittelst des Fingers durchknetet und dann das Ganze langsam auf einem gewöhnlichen Stubenofen trocken werden läßt, mit der Vorsicht, die beim Austrocknen der Masse entstehenden kleinen Risse mit Alaunerdehydrat stets wieder auszufüllen. Nachdem die Masse vollkommen trocken geworden, faßt man etwa ein Zoll langes Stück davon mit der Pincette und leitet die Flamme des Knallgasgebläses auf irgend einen Theil des Randes. Schon nach Verlauf von wenigen Minuten entstehen die schönsten Rubinkügelchen von mehreren Millimetern Durchmesser, die so hart sind, daß sie mit Leichtigkeit Glas, Quarz, Granaten und Topas deutlich ritzen und überdieß, je nachdem man mehr oder weniger chromsaures Kali anwendet, eine dunkel- oder hellrothe

Farbe, gerade wie die rohen natürlichen Rubine, besitzen, von denen sie wohl schwerlich zu unterscheiden seyn dürften.

Stannum (2. B. S. 603). Zur Entdeckung des Arseniks im Zinn eignet sich die Marsh'sche Methode ganz vortrefflich, wie auch schon S. 606 angegeben wurde. Stürnberg (s. Ann. d. Pharm. 29. S. 216) hat durch Versuche ermittelt, daß die meisten Zinnsorten mehr oder weniger arsenikhaltig sind. Unter den vielen geprüften Sorten wurde nur ein Banka- und ein ächt englisches Kornzinn arsenikfrei befunden. Selbst im Stanniol und in der Verzinnung von Weißblech wurde Arsenik entdeckt. Die Prüfung ist ganz einfach, man verfährt auf folgende Weise: Das Zinn wird als Raspel zu etwa ½—1 Drachme in einem kleinen Gasentwicklungsapparat in concentrirter Salzsäure und mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas, welches wegen des beigemengten Wasser- und Salzsäuredampfs nicht wohl unmittelbar angezündet und verbrannt werden kann, wird in einer mit Wasser gefüllten Röhre, die in einem gleich hohen Cylinder steht, aufgefangen. Die Röhre ist oben mit einem kleinen Hahn, und dieser mit einer kleinen Glasröhre mit einer Öffnung versehen. Man kann auch den Hahn entbehren und statt dessen die Röhre in eine feine Spitze ausziehen, deren Öffnung man, während der Füllung des Rohrs mit Gas, mit dem Finger zuhält. Das beim Senken der Röhre ausströmende Gas wird angezündet und in die kleine Flamme eine kalte Porcellanfläche gehalten, auf der sich dann bekanntlich das Arsen in Gestalt schwarzer Metallspiegel absetzt.

Zinnoxydul (S. 607). Sandali hat zur Bereitung des Zinnoxyduls ein Verfahren angegeben (s. Erdm. Journ. 14. S. 254), das sich wegen seiner ungemein schnellen Ausführung sehr empfiehlt. Nach den Erfahrungen von Böttger (s. Ann. d. Ph. 29. S. 87) nimmt man etwa 4 Gewichttheile Zinnchlorür und 7 Gewichttheile krystallisirtes kohlensaures Natrum, reibt beide Salze in einem Porcellanmörser innig zusammen, die Masse, dabei eine rahmartige Consistenz annehmend, wird immer dünnflüssiger, entläßt fortwährend unter großer Kälteerzeugung und einem schwach knisternden Geräusch Kohlensäure und erscheint zuletzt ganz flüssig. Sobald dieser bald erfolgende Zeitpunkt eingetreten ist, bringt man die flüssige Masse in eine Abrauchschale über die Flamme einer Spirituslampe, rührt sie gehörig um und bringt sie, sobald sie an allen Punkten eine schwärzlich-blaue Farbe angenommen, auf ein Filter und wäscht sie so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Kochsalz reagirt. Um es zu trocknen, hat man nur nöthig, es in eine andere Schale zu bringen und unter fortwährendem Umrühren über einer kleinen Alkohollampe vorsichtig bis auf etwa 50—60° R. zu erwärmen, bei welchem Wärmegrad es keine Zersetzung erleidet.

Eine in England gebräuchliche, schön rothe Farbe zum Porcellanmalen besteht zum größten Theil aus Zinnoxyd. Sie kann dadurch nachgemacht werden, daß 100 Th. Zinnoxyd, 34 Th. Kreide, 1 bis 1½ Th. grünes Chromoxyd oder 3—4 Th. zweifach chromsaures Kali, 5 Th. Kieselerde und 1 Th. Alaunerde innig vermischt und 2—3 Stunden rothglühend erhalten werden. Die geglühte Masse wird mit Wasser, welches mit Salzsäure schwach sauer gemacht ist, ausgewaschen, wobei die schmutzige Farbe verschwindet und schön rosenroth wird. Es bilden sich bei diesem Prozeß nach Malaguti zinnsaure Salze von Kalkerde und Chromoxyd, wobei das letztere die Farbe liefert.

Das Chlorzinn (s. S. 611) ist in neuester Zeit als Arzneimittel angewendet worden. Das aus chemischen Fabriken bezogene Zinnsalz eignet sich aber zu diesem Gebrauch nicht, theils deßwegen, weil das von Fabrikanten verarbeitete Zinn Arsenik, Kupfer und andere Metalle enthält, womit das daraus dargestellte Zinnsalz verunreinigt seyn kann, und theils, weil dieses Salz sehr ungleich im Handel vorkommt; bald ist es ein Zinnchlorür-Chlorid (oder wie es scheint, eine Verbindung von Zinnchlorür mit Oxyd und Salzsäure), bald enthält es zugleich Kochsalz und bald Salmiak, oder vielmehr das Präparat ist ein Doppelsalz, weil die Fabrikanten das Königswasser zur Bereitung des Zinnsalzes entweder mittelst Kochsalz oder mittelst Salmiak durch Auflösung in Scheidewasser darstellen; je nachdem nun mehr oder weniger Kochsalz oder Salmiak gewonnen wird, fällt auch das damit erzeugte Doppelsalz verschieden aus. — Allein eben so wenig ist das wasserfreie Zinnchlorid (S. 913) anwendbar, weil das Arsen mit in das Destillat übergeht, auch die flüssige Form bei einem so ätzenden Salz bei der arzneilichen Anwendung seine Schwierigkeit haben würde. — Das durch Auflösung des Zinns in Königswasser u. s. w. dargestellte krystallisirte Zinnchlorid ist zwar rein, wenn es aus reinem Metalle bereitet wird, hat aber die unangenehme Eigenschaft, sehr hygroskopisch zu seyn. — Buchner (Rep. 14. S. 1) hat daher vorgeschlagen, die Fähigkeit des Zinnchlorürs, sich mit den alkalischen Chlormetallen zu verbinden, wie beim Goldchlorid zu benutzen und eine solche Doppelverbindung als Arzneimittel anzuwenden. Nach den Versuchen von Wittstein eignet sich das Chlorkalium hiezu am besten. Man löste Zinn in Königswasser (1 Th. Salpeters. von 1,20 und 3 Th. Salzs. von 1,15) in der Wärme auf. Der dritte Theil dieser Auflösung wurde mit 50 Gran Chlorkalium versetzt und das Ganze in gelinder Wärme, die den Siedpunkt des Wassers nicht überstieg, abgeraucht. Das Gewicht des eingetrockneten Salzes betrug 140 Gran; es hielt sich an der Luft ziemlich gut und erst nach 8 Tagen waren Spuren eingesogener Feuchtigkeit an demselben zu bemerken. Löst man das Salz wieder in heißem Wasser und befördert es zur Krystallisation, so erhält man es in Octaedern krystallisirt, welche an der Luft ganz trocken bleiben. In der Hitze verknistern die Krystalle, ein Theil des Zinnchlorids entweicht, während der andere bei dem Chlorkalium zurückbleibt. — Das mit Kochsalz und der obigen Zinnchloridauflösung bereitete und zur Trockne verdunstete Doppelsalz war schon am folgenden Tage zu einem Brei

zerflossen. Die daraus darzustellenden Krystalle sind cubisch, enthalten kein Krystallwasser, werden an der Luft feucht, ohne aber zu zerfließen. In der Hitze verknistern sie wie das Doppelsalz mit Chlorkalium. — Mit Chlorammonium gibt das Zinnchlorid kleine wasserhelle Krystalle, welche an der Luft zwar etwas Feuchtigkeit anziehen, aber nicht zerfließen. Das zur Trockne abgerauchte Salz zerfließt aber schon nach einigen Tagen zu einem Brei. Wird dieses Doppelsalz in einem Kolben erhitzt, so entweicht ein Theil Zinnchlorid in weißen, erstickenden Dämpfen, während sich das übrige Salz im obern Theil des Kolbens als weiße Blättchen anlegt, welche unaufhörlich auf den Boden desselben zurückfallen und wieder sublimiren.

Die Reindarstellung der Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlornatrium gelang auf die Weise, daß man Zinn mit Salpetersäure behandelte, den Niederschlag auswusch und trocknete, und 20 Gran dieses nunmehr reinen Zinnoxyds mit gleichen Atomen Kalihydrat = 15 oder Natrumhydrat = 10½ Gr. in einem silbernen Tiegel gelinde glühte. Die zusammengebackene Masse löste sich in heißer Salzsäure vollkommen auf; die Auflösung kann dann zur Trockne oder Krystallisation befördert werden.

Schwefelzinn (2. B. S. 615). Wenn man einer Auflösung von schwefliger Säure, die man mit einer ziemlichen Quantität Salzsäure vermischt hat, eine kleine Menge einer Auflösung von Zinnchlorür hinzufügt, so trübt sich die anfangs völlig klare Flüssigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit und nimmt dabei anfangs eine schwefelgelbe Farbe an, welche sich jedoch bald in eine mehr dunkelgelbe umwandelt. Diese Wirkung des Zinnchlorürs erfolgt jedoch beinahe augenblicklich, wenn man die gemischten Flüssigkeiten etwas erwärmt, wo alsdann der Geruch der schwefligen Säure sogleich verschwindet. Dieser gelbe Niederschlag ist nach Hering (Ann. d. Ph. 29. S. 90) kein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel, sondern muß als eine Schweflungsstufe des Zinns angesehen werden, indem bei Einwirkung von Zinnchlorür auf schweflige Säure auf der einen Seite Fällung von Zinnsulphid und auf der andern Bildung von Zinnchlorid erfolgt.

Strychnium (2. B. S. 618). Ausser dem salpetersauren Strychnin (S. 622) sind noch einige andere Strychninsalze in arzneiliche Anwendung gekommen, nämlich: 1.) Strychnium aceticum, durch Auflösen von Strychnin in concentrirtem Essig und Verdunsten der filtrirten Auflösung bei gelinder Wärme bereitet. Es krystallisirt schwierig in weißen, seidenartig glänzenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. 2.) Strychnium jodicum, durch Behandlung der Jodsäure (1. B. S. 855) mit Strychnin im Überschuß erhalten, oder auf die Weise, daß man 1 Drachme Strychnin in einer Unze heißen Wassers verbreitet, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zusetzt, hierauf die Auflösung zum Sieden erhitzt und derselben eine ebenfalls siedendheiße Auflösung von 50 Granen jodsauren Natrums in einer Unze Wasser zusetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der größte Antheils des jodsauren Strychnins in Krystallen aus; den Rest ge-

winnt man durch Verdunsten der Mutterlauge zur Trockne, Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, Filtriren und Krystallisiren. Man sammelt das Salz auf Fließpapier und trocknet es vorsichtig. — Das jodsaure Strychnin bildet abgeplattete, perlmutterglänzende Nadeln, löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und enthält nahe 59 Procente Strychnin. In einer Glasröhre erhitzt, detonirt es schwach, setzt Kohle ab und entwickelt Jod. — 3.) Strychnium sulphuricum, man neutralisirt verdünnte Schwefelsäure mit Strychnin und verdunstet die filtrirte Auflösung in gelinder Wärme zur Trockne. Es bildet kleine durchscheinende Würfel, welche nahe 86 Proc. Strychnin enthalten.

Jod und Strychnin verbinden sich nach Pelletier (Arch. d. Pharm. 13. S. 40) mit einander durchs Zusammenreiben zu einer bräunlichrothen Masse, welche sich in kochendem Alkohol auflöst und woraus sich beim Erkalten Jodstrychnin in glänzenden, gelben, dem Musivgold ähnlichen Blättern absetzt. Durch Verdunsten der Flüssigkeit wird noch mehr von dieser Verbindung erhalten, bis sich zuletzt jodwasserstoffsaures Strychnin in weißen nadelförmigen Krystallen ausscheidet. — Jodwasserstoffsaures Strychnin wird erhalten entweder durch direkte Verbindung der Säure mit dem Strychnin, oder durch Zersetzung eines löslichen Strychninsalzes durch Jodkalium. Es löst sich leichter in Alkohol als in Wasser und hat einen sehr bittern Geschmack.

Chlor erzeugt durch Einwirkung auf in Wasser zertheiltes Strychnin eine weiße flockige Materie, welcher Pelletier den Namen Chlorstrychnin ertheilt hat; sie wird rein erhalten, wenn man sie erst mit kaltem, und hierauf mit heißem Wasser auswäscht. Sie wird beim Trocknen graulich, ist in Wasser kaum löslich, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen Nadeln.

Das Verhalten des Chlors gegen Strychnin gibt ein gutes Unterscheidungs- und Erkennungsmittel für letzteres ab. So wie eine Blase Chlorgas durch eine Auflösung von Strychnin dringt, entsteht eine weiße Wolke, die in der Flüssigkeit sich verbreitet. Nur das Eiweiß und Gelatin bieten unter den organischen Substanzen ähnliche Erscheinungen dar, aber der durch Strychnin gebildete Niederschlag ist in Alkohol und Äther löslich, während die durch Chlor in einer Auflösung von Eiweiß oder Gelatin hervorgebrachten in Alkohol und in Äther unlöslich sind. Wenn also das Strychnin auch in einer eiweißhaltigen Flüssigkeit durch das Chlor niedergeschlagen worden wäre, so würde man dasselbe durch Alkohol aus dem Niederschlag abscheiden können.

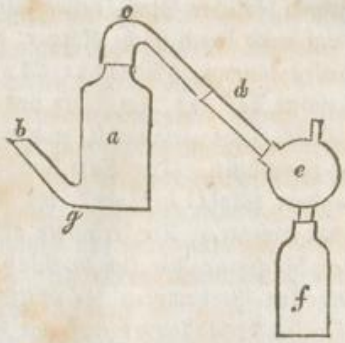
Das Gift, womit die Bewohner des indischen Archipels ihre Pfeile vergiften, kommt von 2 verschiedenen Pflanzen, nämlich von Strychnos Tieuté und Antiaris Toxicaria. Allein die aus dem Saft dieser beiden Pflanzen dargestellten Präparate haben eine ganz verschiedene Beschaffenheit, da das Upas Tieuté Strychnin enthält, während in dem Upas Antiar ein anderes wirksames Princip sich vorfindet. Dieses letztere ist ein eigenthümlicher, stick-

stofffreier, neutraler, wenig löslicher Stoff, dessen Wirksamkeit zwar nicht vergrößert, aber beschleunigt wird durch solche Körper, welche ihn löslich machen oder in Wasser vertheilen können. Mulder (Ann. d. Pharm. 28 S. 304) stellte denselben isolirt dar aus dem Saft von Antiaris toxicaria, der von letzterem auf der Insel Java gesammelt, und mit Alkohol versetzt war, um ihn gegen Gährung zu schützen. Der Saft wurde zur Trockne verdampft und so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis das Filtrat beim Erkalten keine weiße Flocken mehr absetzte. Die erkaltete alkoholische Lösung lieferte beim Verdampfen einen Rückstand, der sich in Wasser auflöste, aus welcher Auflösung beim wiederholten Verdampfen der Giftstoff, welcher den Namen Antiarin erhielt, in kleinen Krystallen anschoß, die durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser; löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren. Vitriolöl färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf; eben so Ammoniak und Ätzkali. Das Antiarin erleidet an der Luft keine Veränderung; es ist zusammengesetzt aus 14 At. Kohlenst., 20 At. Wasserst. und 5 At. Sauerstoff.

Sulphur (2. B. S. 629). Fritzche (Poggend. Ann. XXII. 453) hat gezeigt, daß der Schwefel in den Schwefelblumen keine Krystalle bildet, sondern ein Gewebe von Kügelchen ist, deren Durchmesser $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{200}$ Linie beträgt. Auch der auf nassem Wege gefällte Schwefel ist in dem Zustand der Schwefelblumen.

Die Verunreinigung des Schwefels mit Selen (2. B. S. 633) läßt sich nach Ebelmen entdecken, wenn man die verdächtigen Schwefelblumen in einem Überschuß von Manganhyperoxyd erhitzt und die gasförmigen Produkte in Wasser auffammelt. Schüttelt man dann das Wasser mit Manganhyperoxyd, so wird es geruchlos, wenn es nur schweflige Säure enthielt, bei Gegenwart von Selen behält es aber einen starken Rettiggeruch.

Schwefelkohlenstoff. Der von Mulder (S. 641) angegebene Apparat zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs entspricht, wie Wittstein (B. Rep. 16 S. 62) gefunden hat, dem Zwecke nicht, weil durch Metalle, welche sich durch so vorzügliche Affinität zum Schwefel auszeichnen, wie Kupfer und Eisen, der Schwefelkohlenstoff in der Hitze zersetzt wird, woraus sich ergibt, daß das eiserne Gefäß inwendig wie auswendig mit einem Lehmüberzug versehen seyn müßte, und daß man statt der kupfernen eine irdene Röhre nehmen sollte. Schröder hat daher einen andern Apparat angegeben (B. Repert. d. Pharm. 15 S. 375), mit welchem man täglich 14—15 Pfund Schwefelkohlenstoff soll darstellen können. Dieser Apparat hat folgende Einrichtung:



a ist ein Gefäß von Thon oder von Graphitmasse, welches unten mit einer schief aufwärts gehenden thönernen Röhre versehen ist, und bei g dick mit Thon umlegt und verschmiert wird. Dieses Gefäß füllt man mit Kohlenstücken und stellt es auf den Rost des Windofens. Auf dasselbe wird ein thönener Helm c gesetzt, dessen Rohr durch eine eiserne Röhre d verlängert wird, die durch ein Kühlgefäß e geht und in eine mit Wasser gefüllte Vorlage f mündet, worin sich der erzeugte Schwefelalkohol sammelt. Die Röhre b, welche durch die Wandung des Windofens herausragt, dient zum allmähligen Eintragen des Schwefels, nachdem die Kohle in a zum Glühen erhitzt ist, und wird inzwischen mit einem Thonstöpsel verschlossen. Um den erhaltenen Schwefelkohlenstoff von einem harzigen Stoff zu befreien, schüttelt man ihn vor der Rektifikation mit Äther.

Schwefelmetalle (S. 648). Verhalten derselben gegen Chlor (s. Ann. d. Ph. 27, 182). Mehrere flüchtige Chlormetalle sind vermögend, sich mit einem der schwefligen Säure analogen Schwefelchloride zu Doppeltverbindungen zu vereinigen, die durch oft erneuertes Erhitzen in Chlor, Chlorschwefel und Chlormetall zerfallen. Die merkwürdigste Verbindung dieser Art ist das Schwefelchlorid-Zinnchlorid, welches man durch Behandlung von Schwefelzinn im Max. mit Chlorgas herstellen kann. Die Krystalle stoßen an der Luft einen weißen Dampf aus, und zerfließen. In Wasser scheiden sie Schwefel ab, und entbinden nach und nach schwefligs. Geruch. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserst. entsteht Zinnsulfid und Schwefels. Die Verbindung enthält somit Zinnchlorid. Weitere Versuche zeigen in der Lösung Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure an, als Resultate der Zersetzung des Schwefelchlorids. — Die Verbindung besteht aus 1 Zinnchlorid und 2 Chlorschwefel. — Übrigens entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Schwefel wahrscheinlich stets Schwefelchlorid (1 At. Schwefel 4 At. Chlor).

Tannin (2. B. S. 650). Hühnefeld (J. f. pr. Ch. 16 S. 359) hat über das Verhalten oxydirender und desoxydirender Substanzen zum

Gerbstoff Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, daß jene Stoffe entweder gar keinen oder einen sehr zerstörenden Einfluß sowohl auf den Gerbstoff als auf die Gallussäure ausüben.

Nach Berzelius gibt der durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Gerbsäure erhaltene Niederschlag beim Kochen mit Wasser bleifreie Gerbsäure an letzteres ab, während eine Verbindung zurückbleibt, welche in 100 Th. 34, 21 p. c. Bleioxyd enthält.

Tinct. Rhei aquos. (2. B. S. 675). Nach Osiander (Jahrb. f. pr. Ch. 201) hält sich die alkalische Tinktur unverändert, wenn man sie 8 Tage lang angesetzt läßt und dann erst abseiht und preßt. Märklin stellt diese Tinktur mit Vortheil auch durch Behandlung der mit Potasche gemengten Rhabarber im Verdrängungstrichter mit heißem Wasser dar.

Unguenta (2. B. S. 679). Das Gelbwerden der mit Schweinefett bereiteten Bleisalbe rührt nach Müller (Arch. d. Ph. 15 S. 190) allein von der Qualität des Fetts her, und nicht vom Bleiessig. Bekannt ist es, daß das Schweinefett, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, leicht gelb und ranzig wird, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und wahrscheinlich eine eigenthümliche Säure bildet, welche mit dem Bleiessig eine gefärbte Verbindung eingeht. Freidank (pharm. Centr. Bl. 1838 S. 799) will den Grund der Färbung in einem Eisengehalt des Wassers finden und glaubt, daß die Erzielung einer weißen Bleisalbe einzig in der Anwendung von destillirtem Wasser zu suchen ist.

Ureum (2. B. S. 684). Cap und Henry (Journ. d. Ch. 1839 Mars p. 133) haben milchsauren Harnstoff im Urin nachgewiesen. Wenn man Urin durch Abdampfen concentrirt, die sich absetzenden Salze durch Filtriren entfernt und die braune, sehr saure Mutterlauge mit Alkohol versetzt, so scheidet sich der milchsaure Harnstoff in kleinen Krystallkörnern aus. Reinigt man das Salz durch Kohle, und behandelt man dasselbe mit Zinkoxydhydrat und Alkohol, so erhält man einestheils unlösliches milchs. Zinkoxyd, auf der andern Seite eine Lösung von ganz reinem Harnstoff. Im Urin ist das Salz stets mit etwas freier Milchsäure und Phosphorsäue verbunden. Indessen ist der Harnstoff im Urin nur beim Menschen und vielleicht den Fleischfressern überhaupt an Milchsäure gebunden. Bei den Wiederkäuern ist er mit Hippursäure, bei den Vögeln und Reptilien mit Harnsäure in Verbindung. — Reibt man Riesenschlangenexcremente mit reinem Baryt und etwas dest. Wasser zusammen, läßt das Gemenge etwas trocknen und behandelt es dann mit Alkohol von 40°, so nimmt der Alkohol Harnstoff auf, wie das Verhalten zu Salpeters. beweist. — Bei ganz gleicher Behandlung des trocknen Urins von Tauben und Zeisigen erhält man ebenfalls eine alkoholische Flüssigkeit, welche,

durch Kohlens. von Baryt befreit und destillirt, einen weißgelblichen Rückstand gibt, der durch Salpetersäure in salpeters. Harnstoff verwandelt wird. Man kann hier harnsauren Harnstoff annehmen. — Die künstliche Darstellung des milchsauren Harnstoffs ist sowohl direct als auf dem Wege doppelter Zersetzung möglich; im erstern Fall ist es nöthig, ganz reine Milchsäure zu haben, im letztern sind reine milchsaure Salze und reine Harnstoffverbindungen nöthig.

Harnsäure (2. Bd. S. 694) stellt Fritsche dar durch Lösung von Schlangen-Excrementen in Vitriolöl, allmähliges Versetzen der Lösung mit wenig Wasser und Auswaschen der ausgeschiedenen Harnsäure mit größeren Mengen von Wasser. — Man erhält die Harnsäure nach Fritzsche (pharm. C. B. 1839. S. 206) auch aus den Taubenexcrementen, wenn man diese mit Boraxlösung auszieht und die Lösung durch Salzsäure fällt. Sie ist in diesem Zustande mit 4 At. Wasser verbunden, welches sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur abgibt und dann ein trübes Ansehen erhält.

Die Harnsäure ist in neuester Zeit der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, welche Liebig und Wöhler (s. Ann. d. Pharm. 26 S. 242) in der Absicht unternommen haben, um über die Art, wie die Elemente darin vereinigt sind, über ihre Zersetzungsverhältnisse und den Zusammenhang zwischen ihrer physiologischen Bedeutung und chemischen Natur nähern Aufschluß zu erhalten. — Wie bereits S. 695 erwähnt wurde, entsteht bei der trocknen Destillation der Harnsäure eine bedeutende Menge von Cyanursäure und Harnstoff. Beide werden sublimirt erhalten, obgleich sie nicht flüchtig sind, woraus hervorgeht, daß sie nicht direkte Zersetzungsprodukte, sondern regenerirte Verbindungen sind. Der Harnstoff kann, durch Einwirkung der höhern Temperatur auf Cyanursäure, aus dieser und Ammoniak entstanden seyn; die Cyanursäure kann sich aber ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man könnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung, deren Harnstoff sich bei einer gewissen Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erstere in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regenerirten.

Über das Verhalten der Harnsäure zu Bleioxyd und über die dabei entstehenden Produkte ist ebenfalls S. 696 das Nöthige erwähnt worden. Was das Verhalten der Harnsäure zu Salpetersäure betrifft, so wechseln die dabei entstehenden Produkte mit der Temperatur und der Concentration der Säure. Bei Anwendung von sehr verdünnter Säure sind sie sehr mannigfaltig; wendet man, unter nicht zu starker Erhitzung, bloß Salpetersäure von 1,5 sp. G. an, so entsteht blos Alloxan in Form eines weißen Krystallpulvers, das in Wasser löslich ist, und aus der Lösung krystallisirt. Die Krystalle färben sich beim Erwärmen purpurroth. Das Alloxan reagirt zwar sauer, ist aber nicht salzfähig, obwohl Brugnatelli es erythrische Säure genannt hatte. Es ist aus 8 Wasserst., 8 Kohlenst., 4 Stickst. und 10 Sauerst. zusammengesetzt. Seine Bildung erklärt sich da-

durch, daß 2 At. Sauerst. zu der Harnsäure getreten sind, aus welcher Harnstoff und ein Körper aus 8 Kohlenst., 4 Stickst. und 4 Sauerst. frei geworden ist, welcher mit 2 Sauerst. und 4 Wasser Alloxan bildet. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure entsteht Alloxantin in kleinen, harten Krystallen, die, ohne eine Säure zu seyn, Lakmus röthen und sich in ammoniakhaltiger Luft purpurroth färben. Es ist aus 8 Kohlenst., 4 Stickst., 10 Wasserst. und 10 Sauerst. zusammengesetzt, folglich vom Alloxan nur durch ein plus von 2 Wasserst. verschieden. Dieser Körper und Alloxan stehen in so naher Beziehung, daß letzteres mit reduzirenden Stoffen in ersteres, und umgekehrt Alloxantin in Alloxan umgewandelt werden kann. — Durch Einwirkung der schwefligen Säure auf eine Auflösung von Alloxan entsteht Thionursäure, die man als schönes, in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirtes Ammoniaksalz erhält, wenn man die im Überschuß mit schwefliger Säure versetzte Alloxanlösung mit Ammoniak sättigt, zum Sieden erhitzt und dann erkalten läßt. Die Säure selbst ist farblos, krystallinisch, luftbeständig und enthält die Elemente der Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung, jedoch so, daß diese sich durch gewöhnliche Reagentien nicht nachweisen läßt. Sie besteht aus 8 Kohlenst., 6 Stickst., 10 Wasserst., 6 Sauerstoff + 2 Schwefelsäure; beim Kochen der wässerigen Säure zerfällt diese in Schwefelsäure und Uramil, welches in atlasglänzenden Blättchen sich ausscheidet. Es ist Thionursäure minus 2 At. Schwefelsäure. — Alloxan wird durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin, welches bei weiterer Behandlung mit Schwefelwasserst. in der Hitze Schwefel absetzt und durch Sättigung mit kohlens. Ammoniak dialursaures Ammoniak in Form eines weißen, kryst. Pulvers absetzt. Die darin enthaltene Säure, Dialursäure, konnte nicht unzersetzt isolirt werden. Sie besteht aus 8 Kohlenst., 4 Stickst., 8 Wasserst. und 8 Sauerst., d. h. Alloxan — 2 Sauerstoff oder Alloxantin — 1 Sauerstoff und 1 Wasser.

In allen bisher beschriebenen Verbindungen läßt sich der in der Harnsäure als mit Harnstoff verbunden zu denkende, hypothetische Körper (8 Kohlenst., 4 Stickst., 4 Sauerstoff), Uril (nicht zu verwechseln mit Morin's hypothetischem Uril 2. B. S. 686) von den Verfassern genannt, als constant verfolgen, wie gezeigt werden soll. Alloxan kann man ansehen als aus Uril + 2 Sauerstoff + 4 Wasser bestehend. Durch Reduktion verliert es die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs und wird, indem es 1 Wasseratom mehr dafür aufnimmt, zu Alloxantin. — Durch Schwefelwasserstoff verliert Alloxantin allen neu aufgenommenen Sauerstoff und wird zu Dialursäure = 8 Kohlenst., 4 Stickst., 4 Sauerst. + 4 Sauerst., 8 Wasserst. Die Thionursäure enthält als Hydrat die Elemente von Alloxan, Ammoniak und schwefliger Säure — Uramil ist = Uril + Ammoniak und Wasser. — Parabansäure entsteht, wenn man Harnsäure in 8 Theilen mäßig concentrirter Salpetersäure warm auflöst und abdampft. Sie bildet 6seitige, dünne Prismen, schmeckt sauer, der Kleesäure ähnlich, und sublimirt sich in der Wärme unter theilweiser Entwicklung von Blausäure. Sie besteht aus

6 Kohlenst., 4 Stickst., 4 Wasserst., 6 Sauerst.; im wasserfreien Zustande, wie sie in dem Silbersalz enthalten ist, scheint sie ganz wasserfrei zu seyn. — Die Parabansäure wird durch Kochen in Wasser oder mit andern Säuren nicht verändert. Mit löslichen Basen aber zersetzt sie sich beim gelindesten Erwärmen und es entsteht Oxalursäure, die im wasserhaltenden Zustande aus 6 Kohlenstoff, 4 Stickst., 8 Wasserst., 8 Sauerst. besteht. Durch langes Kochen mit Wasser zerfällt sie in oxals. Harnstoff und Oxalsäure. — Alloxan wird durch Behandlung mit Barytwasser unter Mitwirkung von Wärme zu Alloxansäure, die sehr sauer ist, krystallisirt und aus 8 Kohlenst., 4 Wasserst., 4 Stickst., 8 Sauerst. + 2 Wasser besteht. Bei Verbindung mit Basen treten von letztern 2 At. an die Stelle des Wassers. — Beim Kochen einer gesättigten Auflösung von alloxans. Baryt entsteht mesoxalsaurer Baryt. Die freie Säure ist stark sauer und krystallisirbar; das Bleisalz ist aus 3 At. Kohlenst., 4 At. Sauerstoff und 2 At. Bleioxyd zusammengesetzt. Die Säure enthält demnach keinen Wasserstoff. — Eine Mischung von Ammoniak und Alloxan wird in der Wärme gelb und erstarrt beim Erkalten zu gallertartigem, mykomelins. Ammoniak, aus welchem durch Schwefelsäure die Mykomelinsäure als gelbliche Gallerte sich ausscheidet. Sie ist zusammengesetzt aus 8 Kohlenst., 8 Stickst., 10 Wasserst., 5 Sauerst. — Aus Uramil bildet sich beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Uramilsäure, die aus der Flüssigkeit nach dem Verdampfen in durchsichtigen, farblosen, harten, 4seitigen Prismen krystallisirt. Sie besteht aus 16 Kohlenst., 10 Stickst., 20 Wasserst., 15 Sauerst, oder aus Uramil minus 1 At. Ammoniak und plus 3 At. Wasser. — Murerid nennen Liebig und Wöhler Prout's purpursaures Ammoniak (2. B. S. 697), welches gebildet wird, wenn man 1 Th. Harnsäure mit 32 Th. Wasser kocht, und der Auflösung allmählig Salpeters. von 1,425, die zuvor mit ihrem doppelten Gew. Wassers verdünnt worden ist, zusetzt und die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt. Die Bildung dieses Körpers direct aus Harnsäure ist sehr unsicher und hängt von der Einwirkung von Ammoniak auf gleichzeitig vorhandenes Alloxan und Alloxantin, bei Überschuß des ersteren ab. Das Murerid bildet kleine, höchstens 3—4 Linien lange, 4seitige Prismen, wovon 2 Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren, während die beiden andern Flächen eine Einmischung von Braun zeigen. Gegen das Licht gehalten sind sie durchsichtig granatroth, sie lösen sich schwer in kaltem, leichter — mit purpurrother Farbe — in heißem Wasser, nicht in Äther und Alkohol, wohl aber mit herrlichem Blau in Ätzkalilauge auf. In krystallisirtem Zustande ist es zusammengesetzt aus 12 Kohlenst., 10 Sitckst., 12 Wasserst, 8 Sauerst. Löst man es in kochendem Wasser und fügt Salzsäure hinzu, so erhält man gelbliche oder röthliche, perlglänzende Blättchen von Murexan, Prout's Purpursäure (2. B. S. 697), die sich in ammoniakhaltiger Luft röthen und sich weder in Wasser noch in verdünnter Säure, wohl aber in Vitriolöl, so wie in Alkalien auflösen. Das Murexan besteht aus 6 Kohlenst., 4 Stickst., 8 Wasserst., 5 Sauerst.

Durch Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die genannten Stoffe erleiden solche noch einige andere Zersetzungsweisen, die in der Original-Abhandlung nachzulesen sind. Im Ganzen ist die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure folgende: Erst bildet sich Stickstoff, Kohlensäure, salpeters. Ammoniak, Alloxantin und Harnstoff neben freier Salpetersäure; beim weiteren Erwärmen oxydirt sich das Alloxantin unter Aufnahme von Sauerstoff aus der freien Salpeters. zu Alloxan, wovon ein Theil sich wieder in Kohlensäure und Parabansäure, ein anderer in Oxalursäure, und durch diese hindurch in Kleesäure und Harnstoff verwandelt. — Bei Neutralisation mit Ammoniak entsteht, wenn Alloxantin vorherrscht, Uramil, welches sich theilweise in Murexid umwandelt. Herrscht Alloxan vor, so entsteht theils Murexid, theils mykomelins. Ammoniak. Die Parabans. wird zu Oxalursäure, und beim Abdampfen entsteht oxalursaures, klees., salpetersaures Ammoniak und Harnstoff. — Wird die Lösung für sich abgedampft, so wird sie neutral, zuletzt entbindet sich Ammoniak, durch Reduktion der Salpetersäure von Seite des Alloxan entsteht salpetrige Säure, Kohlensäure wird frei, die salpetrige Säure und der vorhandene Harnstoff geben Stickgas und kohlens. Ammoniak, und dieses letztere neutralisirt endlich die Salpetersäure gänzlich.

Uroxin stellte Fritsche (Journ. f. pr. Ch. 14. 237) dadurch dar, daß er einen Theil Harnsäure mit 2 Theilen Wasser anrührte, das Gemenge bis zum Kochen erhitzte, und unter fortwährendem Kochen so lange tropfenweise conc. Salpetersäure zusetzte, bis nur noch wenig Harnsäure ungelöst war. Das Kochen wurde noch eine kurze Zeit fortgesetzt, dann die Flüssigkeit filtrirt, aus welcher sich beim ruhigen Stehen Krystalle ablagerten. Diese Krystalle sind farblos, luftbeständig an trockner Luft, an feuchter ammoniakalischer Luft aber beschlagen sie sich mit Purpuramid (Murexid), lösen sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, und werden schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des Uroxin eine Lösung von Ätzbaryt oder Silberlösung, so entsteht im ersteren Fall ein voluminöser, dunkelviolettter, beim Auswaschen mit reinem Wasser wieder verschwindender — im letztern Fall ein tief schwarzblauer Niederschlag. Fritsche fand das Uroxin zusammengesetzt aus 4 Kohlenst., 2 Stickst., 5 Wasserst., 5 Sauerstoff.

Zincum. Zinkoxyd (2. B. S. 717). Ein einfaches Verfahren, den Eisengehalt aus dem Zinkoxyd zu entfernen, hat Sickel (s. Jahrbuch für prakt. Pharmac. S. 94) angegeben. Es besteht in der Anwendung vegetabilischer, auch wohl thierischer Kohle. Man erhält inzwischen nur dann befriedigende Resultate, wenn man bei Abschluß der atmosphärischen Luft mit frisch geglühter Kohle operirt. Kemmerich gelang diese Methode am besten durch Digestion einer mit Chlor geschwängerten eisenhaltigen Zinkvitriollösung, mittelst zerstoßener, frisch ausgeglühter Pflanzenkohle bei abgehaltenem Luftzutritt. Man soll hierbei die Kohle nicht sparen, sondern dieselbe mit der Flüssigkeit bis zu einem Brei anrühren, einige Tage

damit stehen lassen, und dann filtriren. Der Rückstand auf dem Filter wird hernach mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, damit nichts verloren gehe. — Wenn man eine frisch bereitete Lösung von unreinem Zinkcarbonat in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat digerirt, so wird dadurch, wie auch schon ältere Erfahrungen zeigten, aller Eisengehalt ausgeschieden, während von dem Zinkoxyd des Carbonats in Auflösung übergeht. Die völlige Ausscheidung des Eisenoxyds erfolgt jedoch nicht augenblicklich. Roher Zinkvitriol wird auf diese Weise nicht vom Eisengehalt befreit. Auch Zinkoxyd kann die Stelle des Zinkcarbonats nicht genügend vertreten.

Kohlensaures Zinkoxyd (S. 720) wird im frisch gefällten Zustande von kohlensaurem Wasser ziemlich reichlich aufgelöst.

Chlorzink (S. 727). Masson hat die Ätherbildung durch Chlorzink nachgewiesen. Erhitzt man Alkohol mit Chlorzink bis 160°, so erscheint bis 200° in der Vorlage ein Öl, welches aus 2 verschiedenen flüchtigen Ölen besteht. Das flüchtigere kocht bei 100°, ist sehr flüssig, riecht nach Naphtha und besteht aus 15,7 Wasserstoff und 84,5 Kohlenstoff. Das andere kocht bei 300°, verhält sich ganz wie leichtes Weinöl, besteht aus 12,8 Wasserst. und 88,1 Kohlenstoff, ist also = 4 At. Kohlenstoff, 7 At. Wasserstoff.

Zink und andere Metalle. Bei der Amalgamirung von Zinkplatten zu Faraday'schen Säulen macht Liebig auf folgende einfache Methode aufmerksam: Man gießt in eine flache Schale von der Größe der zu amalgamirenden Zinkplatte 1—2 Linien hoch Quecksilber, darüber 3—4 Lin. gewöhnliche concentrirte Salzsäure und taucht dann 2—3 Secunden lang die Zinkplatte so hinein, daß ihre Oberfläche mit dem Quecksilber in Berührung kommt.

Von den Zinkverbindungen hat besonders der käufliche rohe Zinkvitriol mehrfach zu Vergiftungen Veranlassung gegeben. Man erkennt vorkommenden Falls denselben durch sein Verhalten vor dem Löthrohr. Wird er mit Soda gemengt auf die Kohle gelegt, und mit der innern Flamme behandelt, so bedeckt sich die Kohle mit einem bedeutenden Anflug von Zinkoxyd. Auf nassem Wege läßt er sich dadurch nachweisen, daß man eine Probe seiner Auflösung mit Schwefelwasserstoff und eine andere, nach Übersättigung mit Salzsäure, mit Chlorbaryum versetzt. In beiden Fällen werden weiße Niederschläge entstehen, der erstere ist Schwefelzink, der zweite schwefelsaurer Baryt.