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